emical
ibrary

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

K. CLUSIUS • C. WAGNER

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

52. BAND HEFT 5 NOVEMBER 1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Inhalt.

Seite

G. V. Schulz, Über geordnete Quellungszustände bei Nitrocellulose. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 3. 7. 42) 253

H. Mahl und *I. N. Stranski*, Über Ätzfiguren an *Al*-Kristalloberflächen. II. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 9. 7. 42) 257

G. Kortüm und *B. Finckh*, Über die Fluorescenz vielatomiger Moleküle. (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 42) 263

R. Fricke, Zur Berechnung der Oberflächenenergie unpolarer fester Stoffe aus der Sublimationswärme. (58. Mitteilung betreffend das Gebiet aktiver Stoffe.) (Eingegangen am 29. 7. 42) 284

Peter W. Schenk, Über das Schwefelmonoxyd. 10. Mitteilung. Bemerkungen zu einer gleichnamigen Arbeit von Je. Kondratjewa und W. Kondratjew. (Eingegangen am 2. 8. 42) 295

K. Schäfer und *O. R. Foz Gazulla*, Über die Druckabhängigkeit der Wärmeleitung und die Bildung von Doppelmolekeln in Äthylchlorid. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 20. 8. 42) 299

Berichtigung 314

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

K. Clusius und *G. Dickel*, Das Trennrohr. IV. Darstellung der Isotope ^{84}Kr und ^{86}Kr. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 19. 9. 42.)

Hermann Hartmann, Dipolschwarmbildung und dielektrische Polarisation. (3. Mitteilung über Dipolschwarmbildung. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 22. 9. 42.)

Hermann Hartmann, Thermodynamische Funktionen polar-unpolarer Lösungen der zweiten Gruppe mit mehreren polaren Komponenten. (4. Mitteilung über Dipolschwarmbildung.) (Eingegangen am 22. 9. 42.)

Hermann Hartmann, Dipolschwarmbildung und Reaktionskinetik. (5. Mitteilung über Dipolschwarmbildung. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 22. 9. 42.)

R. Brill, Über Beziehungen zwischen der Struktur der Polyamide und der des Seidenfibroins. (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 10. 10. 42.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München 2 N.W., Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule,
Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Die Veröffentlichung von Dissertationen in wissenschaftlichen Zeitschriften ist seitens der Fakultäten genehmigungspflichtig. Die erforderliche Genehmigung ist von dem Verfasser der betreffenden Arbeit selbst einzuholen. Wir bitten, sie dem Manuskript beizulegen.

Über geordnete Quellungszustände bei Nitrocellulose[1]).

Von

G. V. Schulz.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 42.)

Mißt man in Nitrocellulose—Aceton-Gemischen die Abhängigkeit der Quellungsentropie von der Konzentration, so zeigt sich, daß diese unterhalb eines Quellungsgrades von etwa 3 negative, oberhalb positive Werte annimmt. Dieses wird in Zusammenhang mit dem Ordnungszustand derartiger Zweistoffsysteme gebracht. Neuere Untersuchungen von KRATKY, SEKORA und TREER zeigen, daß gerade bis zu diesem Quellungsgrad eine gittermäßige Ordnung der beiden Komponenten vorliegt, die dann bei höheren Quellungsgraden verlorengeht. Auf Grund dieser beiden Befunde ergibt sich ein klarer Zusammenhang zwischen den thermodynamischen und morphologischen Eigenschaften des Quellungsvorgangs.

In einer früheren Arbeit[2]) wurden die thermodynamischen Eigenschaften des Systems Aceton—Nitrocellulose durch Messung des Dampfdruckes und des osmotischen Druckes sowie der Temperaturabhängigkeit dieser Größen in einem weiten Konzentrationsgebiet untersucht. Es ergaben sich dabei die in der Abbildung dargestellten Verhältnisse.

Variiert man die Nitrocellulosekonzentration zwischen 0·1 und etwa 70 Gew.-%, so kann man zunächst zwei Hauptbereiche unterscheiden, den Bereich der Lösung (A) und den Bereich der Quellung (B). Im (A)-Bereich sind die drei thermodynamischen Größen, die durch die Gleichung

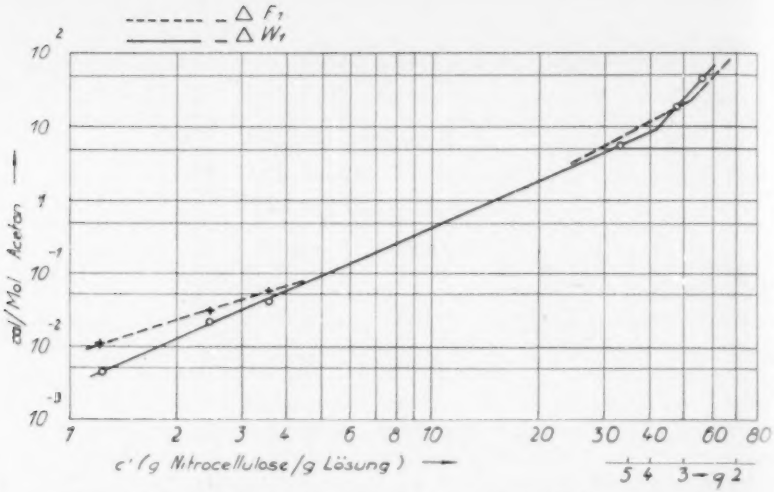
$$\Delta F_1 = \Delta w_1 - T\Delta s_1 \qquad (1)$$

verbunden sind, ungefähr in der gleichen Größenordnung, und das thermodynamische Verhalten des Systems ist durch die differentiale Verdünnungswärme $-\Delta w_1$ und die differentiale Verdünnungsentropie Δs_1 zu etwa gleichen Anteilen bestimmt. Ferner gehorcht in diesem Bereich die Verdünnungsentropie mit guter Näherung dem für ideale verdünnte Lösungen geltenden Ausdruck

$$\Delta s_1 = -R \ln (1 - N_2), \qquad (2)$$

worin N_2 der Molenbruch der Nitrocellulose ist.

[1]) Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe X. IX. Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 137. [2]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 1.



Thermodynamische Größen von Aceton—Nitrocellulose-Lösungen.

Bei höheren Konzentrationen (B-Bereich) tritt der Einfluß des Entropiegliedes in Gleichung (1) sehr stark zurück, so daß der Hauptanteil der differentialen Quellungsarbeit (partielle freie Energie des Lösungsmittels) durch die differentiale Verdünnungswärme bestimmt wird. Hieraus war der Schluß zu ziehen, daß die Quellung der Nitrocellulose in Aceton überwiegend durch die Wirkung der zwischen den beiden Lösungskomponenten wirkenden zwischenmolekularen Kräfte hervorgerufen wird. Das geht auch daraus hervor, daß in diesem Gebiet der Dampfdruck (bzw. der Quellungsdruck) des Systems nur vom Massenverhältnis der beiden Komponenten, jedoch nicht vom Molekulargewicht der Nitrocellulose abhängt. Das System gehorcht hier mit ziemlich guter Näherung den Gesetzen der idealen konzentrierten Lösungen nach NERNST[1]).

Der Quellungsbereich zerfällt nun wieder in zwei Unterabschnitte (B_1 und B_2), in denen sich sämtliche drei thermodynamischen Größen charakteristisch unterscheiden. Die Funktionen, welche Quellungsarbeit $-\Delta F_1$ und Quellungswärme $-\Delta w_1$ in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergeben, machen ungefähr bei der Konzentration $c' = 50$ einen Knick, und die Quellungsentropie geht hier von positiven zu negativen Werten über. Unterhalb dieser Konzentration findet

[1]) Vgl. auch R. FRICKE und J. LÜCKE, Z. Elektrochem. **35** (1929) 631; **36** (1930) 309. R. KATZ, Kolloid-Beih. **9** (1917) 116.

also die Aufnahme des Lösungsmittels unter Entropievermehrung, oberhalb unter Entropieverminderung statt. Die Verhältnisse werden durch die Abbildung sowie nachfolgende Tabelle veranschaulicht.

Thermodynamische Daten im System Aceton—Nitrocellulose.

c'	q	$-\Delta F_1$	$-\Delta w_1$	$T\Delta s_1$
33·5	5·0	6·63	6	+ 0·6
47·7	3·2	20·9	20	+ 0·9
55·1	2·7	38·4	46	− 7·6

Hieraus mußte der Schluß gezogen werden, daß bei den höheren Nitrocellulosekonzentrationen die Quellung unter Erhöhung des Ordnungszustandes verläuft, daß das Aceton also an bestimmten Plätzen des Nitrocellulosegitters eingelagert wird. Diese Auffassung wurde durch röntgenographische Untersuchungen von Hess und Trogus[1]) gestützt, in denen gezeigt worden war, daß Nitrocellulose und Aceton bei geringeren Quellungsgraden in Form einer Solvatverbindung ein gemeinsames Gitter aufbauen.

Der damals vertretene Gedankengang erhält neuerdings eine sehr schöne quantitative Bestätigung durch eine Arbeit von Kratky, Sekora und Treer[2]). Diese Autoren fanden, daß noch bei verhältnismäßig hohen Quellungsgraden von Nitrocellulose in Aceton röntgenographisch faßbare Strukturen auftreten. Die Grenze, bis zu welcher noch Gitterstrukturen nachweisbar sind, liegt bei einem Quellungsgrad von etwa $q = 3$. Hierbei bedeutet der Quellungsgrad q das Volumen, bis zu dem 1 cm³ der Nitrocellulose aufgequollen ist. Dieses ist der gleiche Quellungsgrad, bei dem sich auf thermodynamischem Wege der Übergang vom B_1- in den B_2-Bereich ergibt. Allerdings ist die Übereinstimmung nicht von vornherein zu erkennen, weil in meiner Arbeit ein anderer Konzentrationsmaßstab verwandt wurde. Jedoch ist aus der Konzentration c' der Quellungsgrad auf Grund der bekannten Dichten von Nitrocellulose (1·60) und Aceton (0·78) leicht zu berechnen[3]). Es ergeben sich dann für ihn die Werte, die in dem zusätzlichen unteren Maßstab der Abbildung aufgetragen sind.

Aus der Abbildung erkennt man dann, daß der Übergang des B_1- in den B_2-Bereich bei dem Quellungsgrad $q = 3$ liegt, in auffallend

[1]) K. Hess und K. Trogus, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 161; **7** (1930) 17.
[2]) O. Kratky, A. Sekora und R. Treer, Holz als Roh- und Werkstoff **4** (1941) Heft 8. [3]) Es ist dabei angenommen, daß sich die Volumina der Komponenten additiv verhalten, was mit ausreichender Näherung zutrifft.

guter Übereinstimmung mit der Grenze, bis zu welcher KRATKY und Mitarbeiter gerade noch gittermäßige Strukturen nachweisen konnten.

Interessant ist es, daß die Grenze zwischen den beiden Bereichen, sich auch im mechanischen Verhalten zu äußern scheint. Die Sinterungspunkte umgefällter Nitrocellulosen liegen zufolge Tabelle 6 der früheren Arbeit genau bei dem gleichen Acetongehalt, bei dem der B_1- in den B_2-Bereich übergeht und die Gitterstruktur verlorengeht. Der Zusammenhalt in Gelen nicht umgefällter Nitrocellulosen bleibt allerdings bis zu einer höheren Acetonkonzentration erhalten. Die größere Resistenz der nativen Struktur hängt möglicherweise mit dem bei ihr noch vorhandenen „Langperiodengitter" zusammen[3]).

Auf Grund dieser Untersuchungen ergibt sich eine recht klare Vorstellung über die Natur des Quellungsvorganges. Bei verhältnismäßig geringer Menge des Quellmittels sind die Kräfte zwischen den Komponenten stark genug, um eine gegenseitige räumliche Festlegung in gittermäßig geordneten Lagen zu erzwingen. Tritt weiteres Lösungsmittel hinzu, so nimmt wegen der wachsenden Entfernung zwischen den beiden Komponenten sowie den Molekülen der Nitrocellulose die Bindungsenergie ab, und dadurch geht die feste Anordnung verloren. Jedoch auch in diesem ungeordneten Quellungszustand wird das gegenseitige Verhalten der Komponenten in erster Linie durch deren energetische Wechselwirkung bestimmt. Ein Ausdruck hierfür ist die Unabhängigkeit der Quellungsarbeit vom Molekulargewicht, die ungefähre Übereinstimmung von ΔF_1 und Δw_1, sowie die Gültigkeit der FREUNDLICH-POSNJAKschen Gleichung für den Quellungsdruck, wie in der früheren Arbeit ausgeführt wurde. Bei weiterer Verdünnung geht der Quellungszustand in den Lösungszustand über, was sich thermodynamisch in dem stärkeren Hervortreten der Verdünnungsentropie bemerkbar macht. Je stärker die Verdünnung ist, um so mehr gewinnt das Molekulargewicht des quellenden Stoffes Einfluß auf das thermodynamische Verhalten des Systems.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich die obigen Ausführungen nur auf die molekulare (intramicellare) Quellung beziehen, also auf solche Komponentenpaare, deren energetische Wechselwirkung groß genug ist, um das Herantreten der Quellungsmittelmoleküle an jedes Molekül des quellenden Stoffes unter Überwindung der Gitterkräfte zu gestatten. Bei der kapillaren (intermicellaren) Quellung liegen völlig andere Verhältnisse vor. Bei dieser kann das Quellmittel nicht in die kristallisierten Bereiche eindringen, so daß es sich hier mehr um eine Oberflächenerscheinung handelt.

[3]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN. Z. physik. Chem. (B) **52** (1942) 22.

Rostock, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Über Ätzfiguren an *Al*-Kristalloberflächen. II.

Von

H. Mahl und **I. N. Stranski.**

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 9. 7. 42.)

Während bei der Ätzung von Aluminium mit wässeriger oder alkoholischer HCl stets ein würfelförmiger Materialabbau erfolgt, erscheint bei der Ätzung in trockenem Salzsäuregasstrom der Oktaeder in Kombination mit dem Würfel, im Einklang mit den Forderungen der Theorie.

Kürzlich wurde über übermikroskopische Untersuchungen an tiefgeätztem rekristallisiertem Aluminium berichtet[1]). Die Ätzungen waren unter anderem mit wässeriger und alkoholischer *HCl* bzw. *HCl* + *HF*-Gemischen durchgeführt worden. Die theoretische Deutung des bei diesen Ätzungen beobachteten würfelförmigen Materialaufbaues führte zu dem Schluß, daß hier die Ätzfiguren nicht durch Reagieren des Ätzmittels mit dem *Al*-Kristall entstehen, sondern durch Auflösung eines Reaktionsproduktes. Als Reaktionsprodukt wurde ein Oberflächenoxyd vom Kochsalztyp angenommen. Im Zusammenhang mit dieser Auffassung ergaben sich folgende Richtlinien für die weitere experimentelle Forschung. Wenn die würfelförmige Materialauflösung beim *Al* durch eine Oxydschicht bedingt ist, dann müßten bei einer Ätzung mit sauerstofffreier *HCl* Ätzfiguren auftreten, wie sie die Theorie für die Auflösung eines kubisch flächenzentrierten nichtpolaren Kristalls erfordert: also in erster Linie Oktaeder und Würfel.

Eine Möglichkeit zur Prüfung dieser Folgerung ergab sich durch eine Ätzung mit trockenem *HCl*-Gas bei erhöhter Temperatur. Wegen der großen Flüchtigkeit des bei erhöhter Temperatur entstehenden $AlCl_3$ ist die Bildung einer Oberflächenschicht durch das Reaktionsprodukt unwahrscheinlich. Über die in dieser Richtung durchgeführten Versuche an rekristallisierten Reinst-*Al*-Folien (99·99% *Al*) sei im folgenden berichtet.

[1]) H. Mahl und I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **51** (1942) 319. Vgl. auch I. N. Stranski, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **75** (1942) 105.

Arbeitsweise.

Bekanntlich reagiert *Al* oberhalb 250° C lebhaft mit trockenem *HCl*-Gas unter Bildung von $AlCl_3$ und Wasserstoff. Das *Al*-Chlorid, dessen Dampfdruck beispielsweise bei 200° C bereits größer als 1000 mm *Hg* ist, dampft dabei ab. Diese Reaktion wird in der Chemie einerseits vielfach zur Reinstherstellung von $AlCl_3$ benutzt [1]), andererseits ist sie auch zur Isolation von Oxydfilmen benutzt worden [2]), die in dem *HCl*-Gas nicht angegriffen werden. Über eigentliche Ätzungen mit *HCl*-Gas und einer Untersuchung der Ätzungsfiguren ist unseres Wissens noch nichts bekannt geworden.

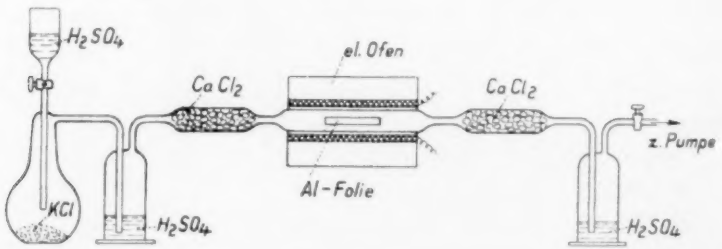


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Ätzung der *Al*-Folie in trockenem *HCl*-Gasstrom bei erhöhter Temperatur (schematisch).

Zur Durchführung der *HCl*-Gasätzung benutzen wir die in Abb. 1 schematisch dargestellte Versuchseinrichtung. Das *HCl*-Gas wurde hierbei durch Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf *KCl* gewonnen. Nach Trocknung in konzentrierter H_2SO_4 und $CaCl_2$ konnte das *HCl*-Gas mit dem *Al* (Reinst-*Al*-Folie) in einem heizbaren Glasrohr reagieren. Zur Vermeidung einer zu stürmischen Reaktion arbeiten wir bei Unterdruck (etwa 100 mm *Hg*), wobei mit einer Wasserstrahlpumpe ebenfalls über Trockengefäße abgesaugt wurde. Vor der Einleitung des *HCl*-Gases war die Apparatur evakuiert worden. Als Reaktionstemperatur wählten wir etwa 300° C. Der Dampfdruck des $AlCl_3$ ist hierbei, wie bereits erwähnt, so groß, daß die Bildung einer Oberflächenschicht von $AlCl_3$ auf dem *Al* nicht zu erwarten ist [3]).

[1]) Vgl. auch Gmelin, Teil 35, Aluminium (B), S. 164. [2]) Vgl. z. B. H. Sutton und J. W. W. Willstrop, J. Inst. Metals **38** (1927) 259. [3]) Nach Landolt-Börnstein (3. Teil, 1936, S. 2438) ist der Dampfdruck des $AlCl_3$ für 209° C bereits 2401 mm *Hg*. Extrapoliert man auf 300° C, so ergibt sich ein Dampfdruck in der Größenordnung 10^5 mm *Hg*.

Ergebnisse.

Während bei der Ätzung des *Al* in wässeriger oder alkoholischer *HCl* stets ein Würfelrelief beobachtet wurde, ergab die *HCl*-Gas-Ätzung ein völlig anderes Bild. Wenn im ersten Fall das Ätzrelief meistens verhältnismäßig regelmäßig ist, so trifft das bei der *HCl*-Gas-Ätzung nicht mehr zu. An Stellen, an denen der Angriff besonders stark erfolgt war, wurde meist ein sehr unregelmäßiger Metallabbau gefunden, der in seiner groben Form aber doch kristallographische Gesetzmäßigkeit erkennen läßt (Abb. 2 und 3). Besonders auffällig ist dabei, daß

Abb. 2. Reinst-*Al* in trockenem Salzsäuregasstrom geätzt (stark angeätzte Stelle). Vergr. 6000 : 1.

einzelne gleichgerichtete Flächen der relativ großen, mehrere Mikron ausgedehnten Polyeder relativ glatt erscheinen, während andere Flächen wiederum stark vergröbert sind. Bei den glatten Flächen handelt es sich offensichtlich um Würfel- und Oktaederflächen, während die Vergröberungsstruktur, die in der Größenordnung $^1/_{10}\,\mu$ liegt, auf eine Mischung von Oktaeder- und Würfelflächen zurückzuführen ist, wie an den unter einem Winkel von 90° und 45° verlaufenden Ätzspuren zu ersehen ist. Als weitere charakteristische Merkmale des in Abb. 2 wiedergegebenen Oberflächentyps ist noch festzustellen, daß ein Teil der Polyeder eine relativ scharfe Kantenbegrenzung auf-

weisen, während auf andere der Übergang der verschiedenen Polyederflächen ein allmählicher ist. Besonders deutlich ist eine solche Abrundung der Polyederkanten auf der in Abb. 3 wiedergegebenen Ätzfigur zu ersehen. Vermutlich handelt es sich hier entsprechend der Theorie[1]) um eine Konvexfigur, während die scharfkantigen Polyeder als Konkavfiguren zu deuten sind.

Wenn bei den beiden (Abb. 2 und 3) betrachteten Bildern von stark angeätzten Stellen die eingangs erwähnte Oktaederbildung noch relativ verdeckt zum Ausdruck kommt, so werden die Ver-

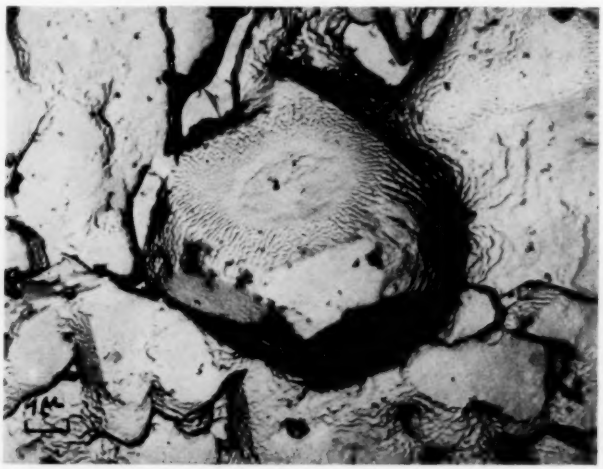


Abb. 3. Wie Abb. 2. Vergr. 6000 : 1.

hältnisse sofort klarer, wenn wir Oberflächenbereiche betrachten, an denen erst eine schwache Anätzung eingetreten war. Wir beobachten hier häufiger Ätzgruben in Form regelmäßiger Oktaederpyramiden, besonders wenn sie von glatten Oberflächenbereichen ausgehen (Abb. 4). Daß es sich um echte von 111-Ebenen gebildete Oktaeder handelt, ist besonders deutlich an der Abb. 5 zu erkennen, bei der an den quadratischen Ätzfiguren des linken glatten Oberflächenbereiches die Würfellage des *Al*-Kristalls besonders deutlich zu erkennen ist. Das Basisquadrat der Pyramide liegt 45° zu den Ätzfiguren der Würfelebene verkantet. Bemerkenswert ist noch, daß die Oktaederpyramidenecken durchwegs durch Würfelebenen abgestumpft sind,

[1]) H. Mahl und I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **51** (1942) 319. Vgl. auch I. N. Stranski, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **75** (1942) 105.

wie es auch die Theorie verlangt, denn 111 und 001 gehören zur Gleichgewichtsform, wenn allein erstnächste Nachbarn wirken.

Außer den auf beiden Bildern (Abb. 4 und 5) wiedergegebenen verhältnismäßig regelmäßig ausgebildeten Oktaederpyramiden wurden mehrfach auch pyramidenförmige Ätzgruben beobachtet, die wie

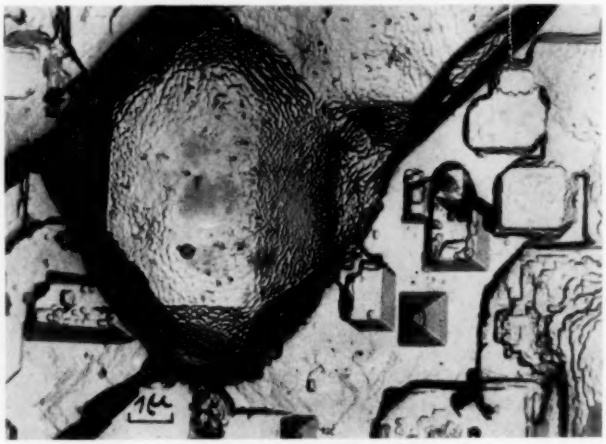


Abb. 4. Reinst-*Al* in trockenem *HCl*-Gasstrom geätzt (schwach geätzte Stelle). Vergr. 6000 : 1.

Abb. 5. Wie Abb. 4. Vergr. 9000 : 1.

Abb. 6 viele würfelförmige erkerähnliche Auswüchse zeigten. Diese charakteristische Durchsetzung der Oktaederflächen mit Würfelflächen tritt besonders bei relativ großen Ätzgruben auf[1]) und weist auf Störungen (durchgehende Oxyd-Würfelnetzebenen) im Kristallaufbau des Aluminiums hin.

Zusammenfassend können wir also feststellen: Bei der Ätzung von *Al* in trockenem *HCl*-Gas bei erhöhter Temperatur werden im Gegensatz zur Ätzung in wässeriger oder alkoholischer *HCl* in erster Linie Oktaeder-

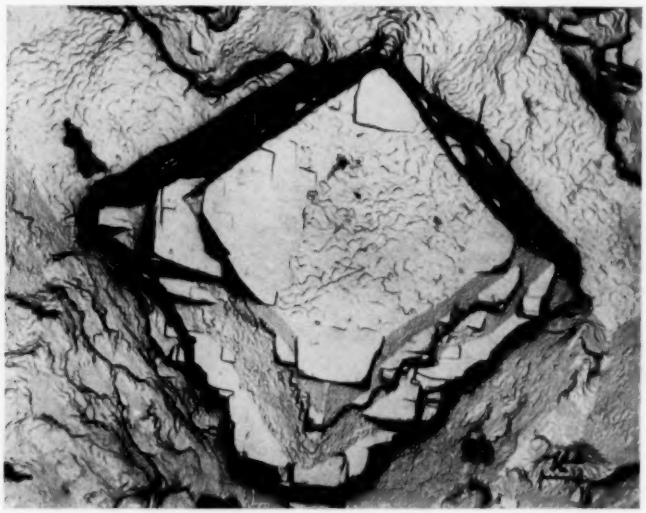


Abb. 6. Reinst-*Al* in trockenem *HCl*-Gasstrom geätzt (man beachte die charakteristische Durchsetzung der Oktaederflächen mit Würfelflächen). Vergr. 5500 : 1.

und Würfelflächen freigelegt, wobei die Oktaederflächen oft in charakteristischer Weise besonders bei stärkerer Anätzung von weiteren Würfelflächen durchsetzt sein können. Die im I. Teil ausgesprochene Vermutung hat durch diesen Befund eine volle Bestätigung erfahren.

Der eine von uns (Stranski) möchte auch an dieser Stelle seinen Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte Unterstützung aussprechen.

[1]) An derartig großen Ätzfiguren konnte durch lichtmikroskopische Vergleichsbeobachtungen unmittelbar festgestellt werden, daß es sich hier tatsächlich um eine Konkavfigur handelt.

Aus dem Forschungs-Institut der AEG. Berlin und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule und der Universität Breslau.

Über die Fluorescenz vielatomiger Moleküle.

Von

G. Kortüm und B. Finckh.

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 42.)

Mit Hilfe der früher beschriebenen Methode[1]) zur Aufnahme quantitativer Fluorescenzspektren, die auch bezüglich der Intensitäten miteinander vergleichbar sind, werden die molaren Fluorescenzspektren des Anthracens im Dampf, im Kristall und in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen und den entsprechenden Absorptionsspektren gegenübergestellt. Ferner wird die Konzentrationsauslöschung der Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln und ihre Temperaturabhängigkeit untersucht. Die Ergebnisse werden an Hand der zahlreichen für die Besonderheiten der Fluorescenz vielatomiger Moleküle aufgestellten Theorien diskutiert.

1. Problemstellung.

Die Fluorescenz vielatomiger Moleküle bietet auch unter den einfachsten Bedingungen (z. B. in hochverdünnten Lösungen oder im Dampfzustand) eine Reihe ungelöster Probleme, die sich teils aus uneinheitlichen oder einander widersprechenden Meßergebnissen, teils aus den Schwierigkeiten ergeben, die einer befriedigenden Interpretation der gefundenen Tatsachen entgegenstehen.

Hierher gehört zunächst die Frage, wodurch überhaupt die Fluorescenzfähigkeit eines Moleküls bedingt ist, weswegen also z. B. das dem Fluorescein so ähnlich gebaute Phenolphthalein gewöhnlich keine Fluorescenz zeigt, weswegen die Fluorescenz so häufig an den ionisierten Zustand gebunden ist, so daß man sie direkt zur Bestimmung von Dissoziationsgraden benutzen kann[2]), mit anderen Worten: das Problem des Zusammenhangs zwischen Fluorescenzfähigkeit und chemischer Konstitution. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesen Zusammenhang aufzufinden, ohne daß sie zu einer allgemein brauchbaren Lösung des Problems geführt hätten. So ist z. B. aus der Tatsache, daß die Fluorescenz häufig an Farbstoffe gebunden ist, geschlossen worden[3]), daß die langwelliger Absorption entsprechende geringe Elektronenanregungsenergie nicht für die Akti-

[1]) G. Kortüm und B. Finckh, Spektrochimica Acta **2** (1941) 137. [2]) Vgl. z. B. J. Eisenbrand, Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 441. [3]) J. Franck und H. Levi, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 409.

vierung chemischer, zur Auslöschung führender Reaktionen ausreiche, so daß sie zwangsläufig als Fluorescenz in Erscheinung treten müsse. Demgegenüber ist darauf hinzuweisen[1]), daß auch bei Anregung der gleichen Farbstoffe in ihren kürzerwelligen Banden starke Fluorescenz auftritt und daß andererseits gerade die einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffe, deren Absorptionsbanden weit im Ultraviolett liegen, eine kräftige Fluorescenz zeigen. Auch die häufig als Grund für das Auftreten von Fluorescenz angeführte Voraussetzung, daß eine besonders geschützte Lage des angeregten Elektrons innerhalb des Atoms bzw. Moleküls notwendig sei, trifft wohl für den Fall der seltenen Erden zu, bei denen für die Fluorescenz Elektronenübergänge in den inneren Zwischenschalen verantwortlich gemacht werden. Sie kann aber nicht als alleiniger Grund für die Fluorescenzfähigkeit von Molekülen angesehen werden, denn ein so geschützter Elektronenübergang sollte durch relativ schmale Absorptionsbanden gekennzeichnet sein, während zahlreiche Stoffe mit breiten Absorptionsbanden trotzdem fluorescenzfähig sind.

In neuerer Zeit haben G. N. Lewis und M. Calvin[2]) dieses Problem wieder aufgegriffen. Sie nehmen an, daß beim Fehlen der Fluorescenz die Elektronenanregungsenergie sehr rasch, d. h. innerhalb der normalen Lebensdauer des angeregten Zustandes, in innere Atomschwingungen des Moleküls übergeht und so in Wärme übergeführt wird. Diese Energieübertragung soll an drei Bedingungen geknüpft sein: 1. Das Molekül muß einen Substituenten besitzen, der kleine Schwingungsenergien aufnehmen kann, der also große Masse bzw. schwache Bindungskräfte besitzt. 2. Der Substituent muß einen Teil eines gemeinsamen Resonanzsystems (p-Elektronenwolke) bilden. 3. Die Bewegungsrichtung der (klassisch gedachten) Elektronenschwingung muß eine Komponente in Richtung der Schwingungsmöglichkeiten der Atomgruppe besitzen. Diese als „loose bolt"-Effekt bezeichnete Wirkungsweise eines Substituenten bedeutet demnach eine beträchtliche Herabsetzung der Lebensdauer des angeregten Zustandes, so daß die Energieunschärfe des Elektronensprungs größer werden muß. Es ist deshalb zu erwarten, daß mit der Unterbindung der Fluorescenz eine Verschmierung der Feinstruktur der Absorptionsbanden Hand in Hand geht. Mit Hilfe dieses loose bolt-Effekts läßt sich z. B. die Beobachtung deuten, daß die Fluorescenz sowohl wie

[1]) P. Pringsheim, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 28. [2]) G. N. Lewis und M. Calvin, Chem. Rev. **25** (1939) 273.

die Schwingungsstruktur der Absorption des Benzols durch Einführung gewisser Substituenten mehr oder weniger vollständig verschwindet[1]).

Ein weiteres Problem in der Fluorescenz vielatomiger Moleküle bildet das Fehlen der Emission im kurzwelligen Absorptionsgebiet. Im Gegensatz zur Resonanzfluorescenz einfacher zweiatomiger Moleküle bei niedrigen Drucken beobachtet man bei vielatomigen Molekülen fast stets, daß Absorptions- und Fluorescenzbanden sich nicht oder nur wenig überdecken und sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, wobei die Fluorescenzbande stets bei längeren Wellen liegt. Bei Lösungen und festen Stoffen ist außerdem Lage und Form der Fluorescenzbanden unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Primärlichtes, also unabhängig davon, in welcher Absorptionsbande des Moleküls angeregt wird[2]). Diese Beobachtungen führten zu der Vorstellung[3]), daß sich auch im angeregten Zustand ebenso wie im Grundzustand durch Zusammenstöße die der Temperatur entsprechende wahrscheinlichste Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Schwingungsterme einstellt, bevor Fluorescenz stattfindet, daß also auch bei der Emission der Elektronenübergang praktisch stets vom untersten Schwingungsniveau des angeregten Zustandes aus auf die verschiedenen Schwingungsniveaus des Grundzustandes stattfindet und daß Übergänge aus den höheren Niveaus des angeregten Zustandes eine vernachlässigbar kleine Intensität besitzen (vgl. die schematische Abb. 1). Der Abstand der Schwingungsbanden des Fluorescenzspektrums ergibt demnach direkt die Schwingungsterme des Grundzustandes, und die Spiegelsymmetrie von Fluorescenz und Absorption läßt sich dahin deuten, daß der $0'$—$0''$-Übergang die Symmetrieachse beider Spektren bildet[4]).

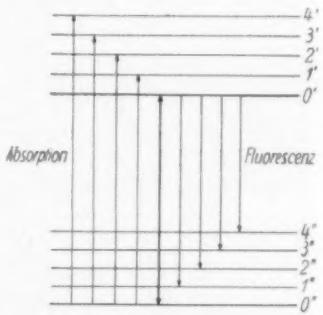


Abb. 1. Termschema eines vielatomigen Moleküls.

[1]) Dies trifft allerdings keineswegs immer zu. So zeigt z. B. Anilin eine beträchtliche Verschmierung der Absorptionsbanden, während die Fluorescenz stärker ist als die des Benzols. Vgl. dazu A. Terenin, A. Vartanian und B. Neporent, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 39. [2]) Über gelegentliche Ausnahmen von dieser Regel berichtet z. B. E. J. Bowen, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 15. [3]) S. I. Wawilow, Z. Physik **42** (1927) 311. [4]) W. L. Lewschin, Acta phys. chim. USSR. **6** (1937) 213.

Die Schwierigkeit dieses Deutungsversuches besteht darin, daß man eine abnorm große Lebensdauer des angeregten Zustandes oder aber extrem große Wirkungsradien der stoßenden Moleküle annehmen muß, damit der Schwingungsenergieverlust auch bei kleinen Drucken erklärlich wird[1]). Letzteres erscheint nach Messungen über den Polarisationszustand des Fluorescenzlichtes von Anthracendampf jedenfalls nicht ausgeschlossen[2]). Als weitere Ursache für das Fehlen der Fluorescenz im kurzwelligen Absorptionsgebiet käme eine Reabsorption des Fluorescenzlichtes in Frage. Dann sollte jedoch eine Druckabhängigkeit der Bandenzahl und ihrer relativen Intensitäten beobachtet werden, die an Dämpfen von Anthracen, Naphthalin und Benzopyren (bei Drucken von 0·02 mm *Hg* an aufwärts) nicht gefunden werden konnte[2]). Schließlich ist als Deutungsversuch noch eine Theorie von POLANYI und WIGNER[3]) herangezogen worden[2]). Der zur Erklärung monomolekularer Zerfallsreaktionen angenommene Vorgang, daß in einem Molekül mit sehr vielen Schwingungsfreiheitsgraden die Schwingungsenergie durch eine Art Schwebungsprozeß sich in einem einzigen Freiheitsgrad anhäufen kann, muß umkehrbar sein, d. h. wenn einem Molekül durch Strahlung eine verhältnismäßig große Schwingungsenergie in einem Freiheitsgrad zugeführt wird, so müßte diese sich sehr schnell auf die übrigen Freiheitsgrade der Schwingung verteilen und könnte so nicht mehr im Fluorescenzlicht in Erscheinung treten[4]).

In engem Zusammenhang mit der Einstellung des thermischen Gleichgewichts im angeregten Zustand des Moleküls vor dem Eintreten der Emission steht das Problem der Quantenausbeute der Fluorescenz. Diese erreicht bei vielatomigen Molekülen nur selten den Wert 1, sondern ist in den meisten Fällen wesentlich kleiner. Das bedeutet, daß der größere Teil der angeregten Moleküle auch die Elektronenanregungsenergie abgibt, bevor Fluorescenz eintreten kann, so daß man die Fälle, in denen überhaupt keine Fluorescenz beobachtet wird, auch als Fluorescenz mit der Quantenausbeute Null bezeichnen kann. Quantenausbeuten zwischen 0 und 1 werden aber auch dann

[1]) Tatsächlich kann in manchen Fällen, wie z. B. beim Benzol oder beim Anilin, bei genügend kleinen Drucken ($p < 10^{-2}$ mm) auch eine Resonanzfluorescenz beobachtet werden. [2]) P. PRINGSHEIM, Ann. Acad. Sci. techn. Varsovie **5** (1938) 29. [3]) M. POLANYI und E. WIGNER, Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 439. [4]) Von diesem Gesichtspunkt aus wäre es allerdings nicht zu verstehen, daß bei genügend kleinen Drucken häufig doch ein Resonanzfluorescenzspektrum beobachtet wird.

beobachtet, wenn die oben genannten Voraussetzungen nach LEWIS und CALVIN, die zu einer teilweisen Auslöschung führen könnten, nicht zutreffen. So zeigt z. B. Anthracen in den verschiedensten Lösungsmitteln bei genügender Verdünnung eine Fluorescenzausbeute von etwa 0·2[1]), ohne daß hier ein Substituent vorhanden wäre, der die Elektronenanregungsenergie in Schwingungsenergie umwandeln könnte. Es muß hier also ein anderer Auslöschungsprozeß vorliegen, der in 80% der Fälle die Fluorescenz unterbindet.

Auch hier stößt eine befriedigende Deutung auf beträchtliche Schwierigkeiten. Die gewöhnlich zur Erklärung der niedrigen Quantenausbeuten herangezogene Hypothese, daß die Anregungsenergie durch Stöße zweiter Art in Wärme umgewandelt werde, genügt nicht bei der Fluorescenz in Lösungen, da hier die Moleküle sich gewissermaßen dauernd im Stoßzustand befinden, so daß überhaupt keine Fluorescenz in Lösungen auftreten dürfte. Außerdem hat sich bei Untersuchungen an ein- und zweiatomigen Gasen gezeigt[2]), daß ein direkter Übergang von Elektronenanregungsenergie in Rotations- oder Translatationsenergie der Stoßpartner außerordentlich unwahrscheinlich ist und daß der Übergang in Schwingungsenergie nur unter speziellen, keineswegs immer gegebenen Bedingungen möglich ist. Aus dem gleichen Grunde findet auch Auslöschung durch zugesetzte Fremdstoffe gewöhnlich nur dann statt, wenn die Anregungsenergie als Ganzes für einen chemischen Prozeß bzw. eine Dissoziation oder ähnliche Vorgänge verbraucht werden kann. Wenn der fluorescenzfähige Stoff daher z. B. in einem inerten Lösungsmittel gelöst ist, dessen Moleküle nicht reaktionsfähig sind und die Elektronenanregungsenergie nicht als Ganzes übernehmen können, wie dies etwa bei Kohlenwasserstoffen der Fall ist, so bleibt das Absinken der Fluorescenzausbeute unter den Wert 1 unverständlich. Zur Behebung dieser Schwierigkeit ist in Erweiterung der oben genannten Vorstellungen von LEWIS und CALVIN in neuerer Zeit angenommen worden[3]), daß die gesamte Anregungsenergie bei bestimmten, durch einen Schnittpunkt der Potentialkurven gekennzeichneten Zuständen vielatomiger Moleküle auch innerhalb des Moleküls selbst in Schwingungsenergie übergeführt

[1]) E. J. BOWEN und N. NORTON, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 44. [2]) Vgl. dazu J. FRANCK, Naturwiss. **14** (1926) 211; J. FRANCK und H. LEVI, a. a. O.; ferner J. FRANCK und A. EUCKEN, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 460. [3]) Vgl. E. TELLER, J. physic. Chem. **41** (1937) 109; J. FRANCK und R. LIVINGSTON, J. chem. Physics **9** (1940) 184.

werden kann, die dann ihrerseits leicht durch Stöße als Wärme ausgetauscht werden bzw. zu Veränderungen des angeregten Moleküls führen soll; solche Veränderungen könnten etwa in der Bildung von Tautomeren oder von Diradikalen bestehen. Nach anderer Ansicht[1]) soll eine solche Umwandlung der Elektronenenergie in Schwingungsenergie auch bei Stößen zweiter Art möglich sein, wenn der Stoßpartner genügend viele Schwingungsfreiheitsgrade besitzt, wofür etwa die Beobachtung spricht[2]), daß die Fluorescenzlöschung von *Hg*-Dampf durch Kohlenwasserstoffe um so stärker ist, je höhere Glieder der homologen Reihe zur Verwendung kommen.

Ein besonderes Problem bildet schließlich die sogenannte „Konzentrationsauslöschung" der Fluorescenz, die bei Lösungen stets beobachtet wird und die darin besteht, daß die bei hochverdünnten Lösungen gemessene Fluorescenzausbeute mit steigender Konzentration der Lösung weiterhin abnimmt und schließlich gegen Null geht. Da der Verlauf der Löschkurve die gleiche ist wie bei der Auslöschung durch Fremdstoffe und sich sogar quantitativ durch die gleiche Formel erfassen läßt[3]), hat man zunächst versucht, beide Erscheinungen auf die gleiche Ursache zurückzuführen, ohne jedoch zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen. Während sich die Fluorescenzlöschung durch Fremdstoffe mit großer Sicherheit auf chemische Reaktionen des angeregten Moleküls mit der Löschsubstanz zurückführen läßt, führt die Anwendung dieser Vorstellungen auf die Konzentrationsauslöschung zu Schwierigkeiten, denn der Austausch der Anregungsenergie zwischen gleichartigen Molekülen, auch wenn er in Form einer Energieresonanz mit ungewöhnlich großen Wirkungsquerschnitten erfolgt, kann letzten Endes nur zu einer Verlängerung der Gesamtlebensdauer des angeregten Zustandes führen, bildet jedoch gerade in Lösungen keine hinreichende Erklärung für den notwendigen Übergang der Anregungsenergie in kinetische Wärmebewegung lediglich infolge der Konzentrationserhöhung der Lösung.

Einen Deutungsversuch in anderer Richtung stellt die sogenannte Polymerisationstheorie[4]) dar, nach welcher die Fluorescenzauslöschung mit der auch durch die Veränderung der Absorption nach-

[1]) R. G. W. Norrish, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 21. M. G. Evans, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 59. [2]) J. R. Bates, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3825; **54** (1932) 569. [3]) F. Perrin, C. R. Acad. Sci. Paris **178** (1924) 1978. [4]) W. L. Lewschin, Z. Physik **72** (1931) 368, 382. A. W. Banow, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 172.

gewiesenen[1]) Entstehung größerer Micellen der fluorescenzfähigen Moleküle bzw. Ionen in Zusammenhang stehen soll. Es wird also angenommen, daß die Zusammenlagerung der Moleküle mit steigender Konzentration die Fluorescenzausstrahlung verhindert in dem Sinne, daß die entstehenden polymeren Aggregate nicht mehr fluorescenzfähig sind, ohne daß hierfür zunächst ein Grund angegeben werden kann. Allerdings bedeutet dies, worauf mehrfach hingewiesen wurde[2]), keine Löschung im herkömmlichen Sinne, die immer mit einer beträchtlichen Verringerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes verbunden ist[3]), sondern lediglich eine Verringerung der Zahl der fluorescenzfähigen Teilchen.

Zu einer anderen Auffassung über die Selbstauslöschung der Fluorescenz infolge von Konzentrationserhöhung gelangt KAUTSKY[4]) aus seinen Messungen über die sensibilisierte Photooxydation. Danach sind stark fluorescierende, d. h. sehr verdünnte Lösungen keine guten Sensibilisatoren, sondern gerade die konzentrierteren, d. h. der Selbstauslöschung unterworfenen Lösungen erweisen sich häufig als wesentlich bessere Überträger der Lichtenergie. KAUTSKY schließt daraus, daß durch die Assoziation der fluorescenzfähigen Moleküle die Anregungsdauer nicht im üblichen Sinne einer Auslöschung verkürzt, sondern im Gegenteil verlängert wird, und stützt diese Auffassung durch die Angabe, daß gelegentlich mit der Selbstauslöschung das Auftreten einer Phosphorescenz gleicher Farbe mit einer Lebensdauer bis zu 10^{-2} Sekunden beobachtet wird. Diese Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes begünstigt einerseits die Übertragung der Energie unter Photooxydation, soll aber andererseits die Quantenausbeute der Fluorescenz verringern, weil die Wahrscheinlichkeit des Überganges der Anregungsenergie in kinetische Wärmebewegung der umgebenden Moleküle ebenfalls größer wird. Daß man eine Konzentrationsauslöschung gelegentlich auch dann beobachtet, wenn eine Assoziation der fluorescenzfähigen Moleküle mittels anderer Methoden (z. B. Molgewichtsbestimmungen) noch nicht nachweisbar ist (z. B. bei Lösungen von Ruben in Benzol), sucht KAUTSKY dadurch zu deuten, daß er eine spezifische Wechselwirkung zwischen angeregten und unangeregten Molekülen annimmt, die zu einer Zusammenlagerung und

[1]) Vgl. z. B. G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 255. [2]) P. PRINGSHEIM, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 28. E. J. BOWEN, Trans. Faraday Soc. **35** (1938) 15. [3]) E. GAVIOLA, Z. Physik **42** (1927) 862. [4]) H. KAUTSKY, Biochem. Z. **291** (1937) 271; Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 216.

damit in der angegebenen Weise zu einer Selbstauslöschung der Fluorescenz führen soll. Die Häufigkeit dieser Zusammenlagerung und damit die Auslöschung muß dann ebenfalls mit der Konzentration zunehmen.

Will man auf diese zahlreichen ungelösten Probleme eingehen, so ist es notwendig, den Deutungsversuchen quantitative Messungen zugrunde zu legen, die auf einen gemeinsamen Bezugspunkt zurückgeführt sind, damit nicht nur die Lage der Fluorescenzbanden verschiedener Stoffe oder des gleichen Stoffes unter verschiedenen Bedingungen erfaßt werden kann, sondern damit auch ihre Intensitäten miteinander vergleichbar werden. Zu diesem Zweck wurde das an anderer Stelle beschriebene[1]) quantitative photographische Meßverfahren entwickelt, über dessen Anwendung auf die Fluorescenz des Anthracens im folgenden berichtet werden soll. Anthracen eignet sich für den Beginn derartiger systematischer Untersuchungen besonders, weil es gegenüber den fluorescenzfähigen Farbstoffen den Vorteil besitzt, daß seine Fluorescenzfähigkeit nicht vom Ionisationszustand abhängt und deshalb einschließlich der Konzentrationsabhängigkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln untersucht werden kann. Anthracen fluoresciert außerdem sowohl in Lösung wie im Dampf- und im festen Zustand und ist häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, so daß eine Menge vergleichbarer Messungen vorhanden ist. Das verwendete Präparat „für wissenschaftliche Zwecke" wurde dreimal aus siedendem Äthanol umkristallisiert, es zeigte keine grüngelbe Fluorescenz, was beweist, daß es naphthacenfrei war[2]). Alle verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt und auf Eigenfluorescenz untersucht. Sie wurden zum Schluß der Reinigung im Stickstoffstrom destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt, ebenso wurden die Lösungen unter Stickstoff hergestellt und in die Küvetten eingefüllt, da nach früheren Angaben[3]) auch ein O_2-Gehalt der Lösungen zur teilweisen Auslöschung der Fluorescenz des Anthracens führt.

2. Absorption und Fluorescenz des Anthracens in verschiedenen Aggregatzuständen.

Das Absorptionsspektrum des Anthracens, beschränkt auf den langwelligen Bandenzug zwischen 25000 und 35000 cm^{-1}, in dampf-

[1]) G. Kortüm und B. Finckh, Spectrochimica Acta **2** (1942) 137. [2]) K. S. Krishnan und P. K. Peshan, Acta phys. Pol. **5** (1936) 289. [3]) E. J. Bowen und A. Norton, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 44.

förmigem und kristallisiertem Zustand sowie in Dioxanlösung zeigt Abb. 2[1]). Die Lage der beobachteten fünf bzw. sechs Hauptschwingungsbanden ist in der Reihenfolge Dampf, Lösung, Kristall jeweils um etwa 1000 cm^{-1} gegen lange Wellen verschoben, Intensität und Intensitätsverteilung ist in allen drei Zuständen etwa die gleiche. Die einzelnen Schwingungsbanden zeigen einen Abstand von etwa 1400 cm^{-1}, jede dieser Banden besitzt am kurzwelligen Abfall im Abstand von etwa 350 cm^{-1} noch eine schmale Teilbande, die am deutlichsten im Dampfspektrum ausgeprägt ist, wenn auch nur bei der

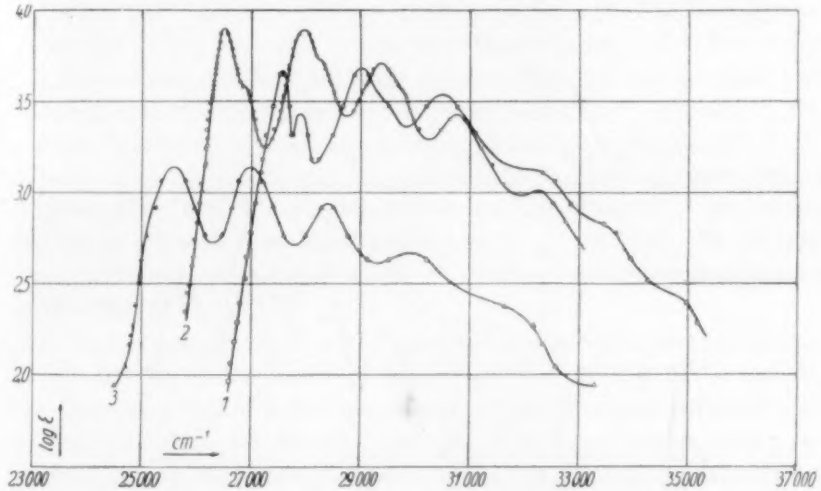


Abb. 2. Absorptionsspektrum des Anthracens in verschiedenen Aggregatzuständen. *1* Dampf. *2* Lösung in Dioxan. *3* Kristall.

längstwelligen Bande. In allen übrigen Banden macht sich die Nebenbande lediglich in einer Inflexion bzw. in einer Unsymmetrie der ver-

[1]) Aufgenommen nach der Poolschen Sektormethode (vgl. H. v. Halban, G. Kortüm und B. Szigeti, Z. Elektrochem. **42** (1936) 628) mit der H_2-Punktlampe als Lichtquelle und dem großen Quarzspektrographen von Fuess. Für die Messungen an Kristall und Dampf blieben die Schichtdicken unverändert, dafür erfolgte die meßbare Lichtschwächung mit zehn verschiedenen Sektoren verschiedener Extinktion. Deshalb war es nicht möglich, die Meßpunkte so dicht zu legen wie bei der Aufnahme der Lösung. Die Struktur der Banden wurde jedoch außerdem durch die Photometerkurve kontrolliert. Der Kristallfilm wurde durch Schmelzen einiger Kriställchen zwischen zwei Quarzplatten erhalten, seine Dicke mit einem Zeißschen Dickenmesser bestimmt. Die Genauigkeit der Messungen beträgt für die Lösung 1%, für das Dampfspektrum etwa 2%, für das Kristallspektrum nicht mehr als 5%.

breiterten Hauptbande bemerkbar. Die Bandenabstände sind innerhalb der Fehlergrenze gleich und lassen sich durch die Formeln $\nu\,(\mathrm{cm}^{-1}) = 26500 + 1430 \cdot n + 360 \cdot p$ für das Lösungsspektrum im Dioxan und $\nu = 27560 + 1430 \cdot n + 360 \cdot p$ für das Dampfspektrum wiedergeben, was bezüglich des Dampfspektrums gut mit früheren Ergebnissen übereinstimmt[1]).

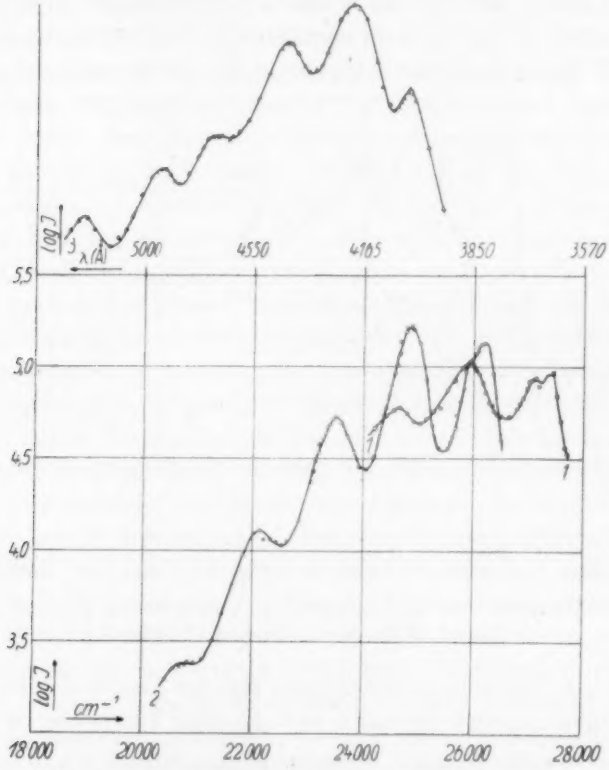


Abb. 3. Molare Fluorescenzspektren des Anthracens.
1 Dampf. *2* Lösung in Dioxan. *3* Kristall.

Die Fluorescenzspektren sind in Abb. 3 wiedergegeben[2]). Im Dampfzustand bei 200° C ($p \approx 3$ mm Hg) ließen sich drei Teilbanden

[1]) H. Göpfert, Z. wiss. Photogr. **34** (1935) 156. [2]) Die Spektren von Dampf und Lösungen sind auf den Bezugsstandard Chininsulfat in 1 mol. H_2SO_4 ($\log J_{max} = 2$) bezogen (vgl. dazu sowie zur Aufnahmemethodik G. Kortüm und B. Finckh, a. a. O.). Das Spektrum des Kristalls ließ sich nicht auf den gleichen Standard beziehen, weil sich keine genügend kleinen Schichtdicken herstellen

beobachten mit einem Abstand von etwa 1350 cm^{-1}, wobei die kürzestwellige Bande ein ausgeprägtes Doppelmaximum mit einem Teilbandenabstand von 250 cm^{-1} zeigt. Beim Lösungsspektrum in Dioxan wurden fünf Einzelbanden beobachtet, deren erste wieder doppelt ist, jedoch fallen auch die übrigen Banden gegen lange Wellen flacher ab, so daß die Unsymmetrie auch hier auf das Vorhandensein einer zweiten Schwingungsfrequenz hindeutet, was auch durch die Photometerkurve bestätigt wird. Die Bandenabstände sind innerhalb der Fehlergrenze die gleichen wie beim Dampfspektrum, so daß man die allgemeine Formel $\nu\,(cm^{-1}) = 27380 - 1350 \cdot n - 250 \cdot p$ für den Dampf bzw. $\nu = 26220 - 1350 \cdot n - 250 \cdot p$ für die Dioxanlösung aufstellen kann. Die Fluorescenz des Kristalls zeigt dagegen keine Doppelmaxima, und die Bandenabstände schwanken zwischen 1100 und 1400 cm^{-1}. Die geringe Intensität des kürzestwelligen Maximums ist auf die beim Kristall ($c \approx 7$ Mol/l) auch mit auffallendem Licht unvermeidbare Reabsorption des Fluorescenzlichtes zurückzuführen[1]). In einem Anthracen-Phenanthren-Mischkristall mit $c_{\text{Anthr.}} = 2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l tritt tatsächlich auch die Nebenbande in Form eines Doppelmaximums wieder hervor.

Die Spiegelsymmetrie von Absorptions- und Fluorescenzspektrum ist für die Dioxanlösungen in Abb. 4 (S. 274) nochmals dargestellt. Im Dampfspektrum fallen die längstwellige Absorptionsbande und die kürzestwellige Fluorescenzbande in ihrer Lage nahezu völlig zusammen; diese Bande muß daher dem $0' - 0''$-Übergang zugeordnet werden und den Mittelpunkt der Spiegelsymmetrie bilden (vgl. Abb. 1). In Wirklichkeit existiert allerdings zwischen den beiden Maxima ein deutlicher Frequenzabstand von etwa 150 cm^{-1}, der in Lösung auf etwa 300 cm^{-1} (vgl. Abb. 4) und im Kristall sogar auf 750 cm^{-1} anwächst. Man hat versucht[2]), diese Beobachtung dadurch zu deuten, daß das Anthracenmolekül bei der Elektronenanregung ein Dipolmoment erhält, dessen Wechselwirkung mit den Molekülen der Umgebung einen Energieverlust bedeutet, um welchen die $0' - 0''$-Bande in Emission langwelliger sein müßte als in Absorption. Wenn dies zu-

ließen, mit denen gleichzeitig die Fluorescenz des Chininsulfats in Lösung noch zu erfassen gewesen wäre. Da die Quantenausbeute der Kristallfluorescenz größer ist als die der Lösungen, muß auch ihre Intensität größer sein als die von Lösung und Dampf.

[1]) Vgl. dazu G. Kortüm und B. Finckh, loc. cit. [2]) S. Sambursky und G. Wolfsohn, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 427.

trifft, müßte man auch erwarten, daß mit abnehmendem Druck die $0'-0''$-Bande gegen kürzere Wellen verschoben wird. Orientierende Messungen bei einem Dampfdruck von $p = 0{\cdot}03$ mm ließen allerdings keine meßbare Verschiebung der Fluorescenzbande erkennen. Möglicherweise beruhen die erwähnten geringen Frequenzabstände daher auch auf einer Reabsorption des Fluorescenzlichtes, die nach den früheren Messungen[1]) auch bei auffallender Primärstrahlung nicht vollständig zu vermeiden ist.

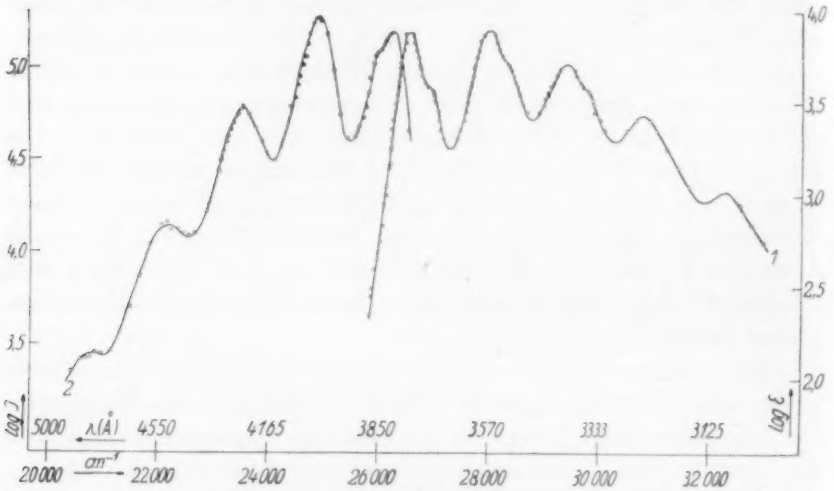


Abb. 4. Spiegelsymmetrie von Absorption und Fluorescenz des Anthracens in Dioxanlösung.

Die Messungen bestätigen die schon hervorgehobene Erfahrungstatsache, daß bei vielatomigen Molekülen sich vor dem Einsetzen der Emission das thermische Gleichgewicht in den Kernschwingungen herstellt, was bei nicht sehr hoher Temperatur den nahezu ausschließlichen Übergang vom $0'$-Schwingungsniveau aus bedeutet. Der mittlere Bandenabstand im Fluorescenzspektrum von 1350 cm^{-1}, entsprechend einer Kernschwingungsfrequenz im Grundzustand, unterscheidet sich deutlich von dem entsprechenden mittleren Abstand im angeregten Zustand (1420 cm^{-1}). Er entspricht vermutlich der totalsymmetrischen Schwingung von 1400 cm^{-1}, die im RAMAN-Spektrum beobachtet wurde[2]). Auch der mittlere Teilbandenabstand von 250

[1]) Vgl. G. KORTÜM und B. FINCHK, a. a. O. [2]) R. MANZONI-ANSIDEI, Atti Accad. Lincei (6) **24** (1936) 368.

bzw. 360 cm^{-1} ist in Emission und Absorption deutlich verschieden, es besteht also keine vollständige Spiegelsymmetrie. Letzteres gilt in erhöhtem Maße für die Intensitätsverteilung der einzelnen Schwingungsbanden. Im Fluorescenzspektrum fällt die Intensität gegenüber dem Absorptionsspektrum mit wachsender Ordnungsnummer der Schwingungsbande sehr viel rascher ab, wenn man die Übergangswahrscheinlichkeit der $0'-0''$-Bande gleich setzt[1]).

3. Konzentrationsauslöschung der Anthracenfluorescenz.

Die Fluorescenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln (Dioxan, Methanol, Cyclohexan, Glycerin) stimmen bezüglich Lage und Intensität der Banden bei gleicher Konzentration weitgehend überein, wie aus Abb. 5 hervorgeht und auch durch frühere Messungen bestätigt wird[2]). Die Polarität des Lösungsmittels hat demnach keinen bestimmenden Einfluß auf die Lage der Banden. Das gleiche gilt für die Konzentration; bei Erhöhung derselben ändert sich lediglich die Intensität bzw. die Intensitätsverteilung der Banden, während ihre Lage ungeändert bleibt.

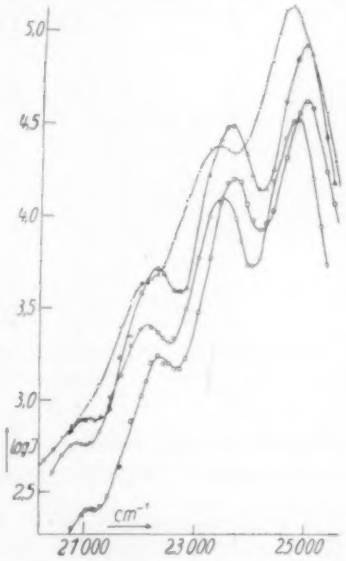


Abb. 5. Fluorescenz des Anthracens in verschiedenen Lösungsmitteln bei angenähert gleicher Konzentration. × in Glycerin ($c = 3{\cdot}73 \cdot 10^{-4}$), △ in Cyclohexan ($c = 9{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$), ○ in Dioxan ($c = 9{\cdot}89 \cdot 10^{-4}$), □ in Methanol ($c = 9{\cdot}38 \cdot 10^{-4}$).

Die Intensitätsabnahme der molaren Fluorescenz mit zunehmender Konzentration läßt sich mit der entwickelten Methode gut verfolgen. In Abb. 6 ist das Fluorescenzspektrum in Methanollösung bei verschiedenen

[1]) Vgl. dazu P. Pringsheim, Acta phys. Pol. **6** (1937) 158. Für derartige Vergleiche ist die Berücksichtigung der Plattenempfindlichkeit und der Gradation, d. h. die Aufnahme quantitativer Spektren besonders wichtig. [2]) Vgl. A. Schischlovsky, C. R. Acad. Sci. USSR. (N.-S.) **15** (1937) 29; P. Pringsheim, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 28; G. B. Banerjee und B. Mishra, Z. Physik **106** (1937) 669; H. Ley und H. Specker, Z. wiss. Photogr. **38** (1939) 96; S. Sambursky und G. Wolfsohn, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 427.

Konzentrationen wiedergegeben[1]). Gemessen am Hauptmaximum fällt die Intensität in dem Konzentrationsbereich $8 \cdot 10^{-6} < c < 9 \cdot 10^{-4}$, also innerhalb von zwei Zehnerpotenzen der Konzentration um rund 86%. Dieser Abfall erfolgt jedoch, wie der Vergleich der verschiedenen Teilmaxima zeigt, nicht für alle Banden gleichmäßig, sondern die Intensitätsverteilung ändert sich ebenfalls mit der Konzentration. Diese Konzentrationsabhängigkeit der Intensitätsverteilung der einzelnen Schwingungsbanden ist in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden groß; sie ist in Dioxan am kleinsten, tritt aber in Cyclohexan und in Glycerin noch deutlicher hervor als in Methanol, so daß sich die Form des ganzen Spektrums mit der Konzentration ändert. Trägt man die Intensität des Hauptmaximums oder die von der Kurve eingeschlossene Fläche, also $\int J \cdot dv$, gegen die Konzentration auf, so ergibt sich die übliche, nach einer Gleichung der Form $J = J_0 \cdot e^{-k(c-c_0)}$ exponentionell abfallende Auslöschungskurve (vgl. Abb. 7).

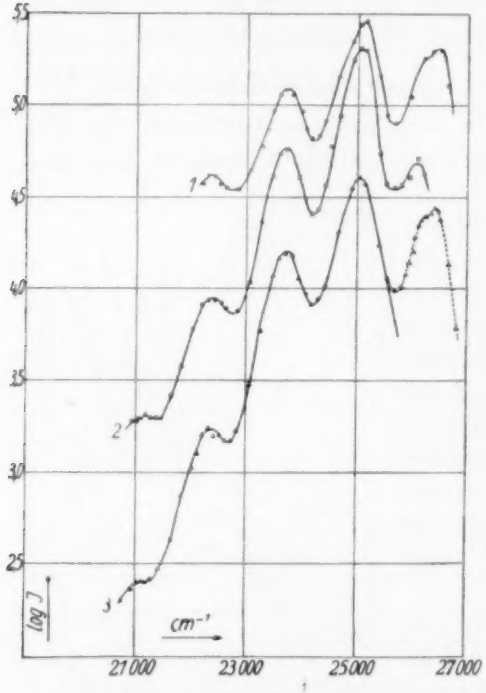


Abb. 6. Fluorescenzspektrum des Anthracens in Methanol in Abhängigkeit von der Konzentration. *1* $c = 8{\cdot}25 \cdot 10^{-6}$. *2* $c = 7{\cdot}89 \cdot 10^{-5}$. *3* $c = 9{\cdot}38 \cdot 10^{-4}$.

Die schon früher[2]) hervorgehobene Tatsache, daß bei genügend kleinen Konzentrationen die Auslöschungskurven mit horizontaler Tangente in ein Gebiet „optischer Konstanz" einlaufen, in dem eine Selbstauslöschung nicht mehr stattfindet, wird durch die Abb. 7 ebenfalls bestätigt. Hier ist der Zustand der fluorescenzfähigen Mole-

[1]) Die Lageverschiebung der kürzestwelligen Bande bei der mittleren Konzentration beruht auf der Reabsorption des Fluorescenzlichtes, da mit durchfallendem Licht gearbeitet wurde (vgl. dazu G. Kortüm und B. Finckh, a. a. O.).

[2]) G. Kortüm, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 431.

küle also ausschließlich durch die Solvatationskräfte und nicht mehr durch die gegenseitige Wechselwirkung beherrscht. Die Existenz eines Gebietes optischer Konstanz bestätigt die Auffassung, daß es sich bei der Selbstauslöschung nur um eine spezifische Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen selbst handeln kann, die sich am einfachsten durch eine mit zunehmender Konzentration wachsende Polymerisation deuten läßt. Ob diese Polymerisation von vornherein besteht oder erst unter der Einwirkung des Lichtes durch spezifische Anziehungskräfte zwischen angeregten und unangeregten Molekülen stattfindet, läßt sich aus den Fluorescenzmessungen allein nicht entscheiden. Beide Ansichten sind vertreten worden. Als Beweis für die

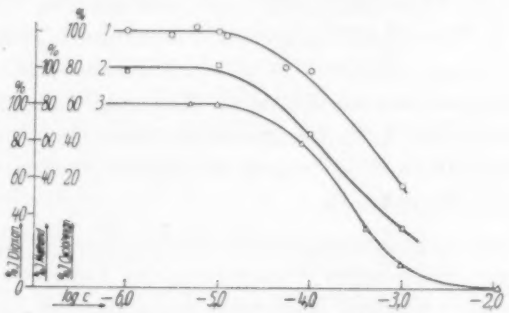


Abb. 7. Konzentrationsauslöschung der Anthracenfluorescenz *1* in Cyclohexan, *2* in Methanol, *3* in Dioxan.

erstgenannte Anschauung hat LEWSCHIN die Beobachtung angeführt, daß der Beginn der Selbstauslöschung bei zahlreichen fluorescierenden Farbstoffen mit dem Auftreten von Abweichungen vom BEERschen Gesetz zusammenfalle. Dies trifft jedoch keineswegs immer zu. So beginnt z. B. die Selbstauslöschung des Chininkations bei einer Konzentration von etwa 10^{-6} Mol/l[1]), dagegen ist die Absorption im Bereich der langwelligen Bande, innerhalb deren gewöhnlich die Fluorescenz angeregt wird, bis zu einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l innerhalb von Bruchteilen von Promillen konzentrationsunabhängig[2]).

[1]) Vgl. G. KORTÜM und B. FINCKH, a. a. O. [2]) Nach lichtelektrischen Präzisionsmessungen hat z. B. der Extinktionskoeffizient bei 313 mμ und 20° C die folgenden Werte:

c Mol/l	$1{\cdot}267 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}525 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}446 \cdot 10^{-3}$
ε_{313}	4866	4864	4865

Auch beim Anthracen läßt sich im Gebiet der beginnenden Konzentrationsauslöschung der Fluorescenz noch keine merkliche Abweichung vom BEERschen Gesetz bemerken. Dies ist jedoch allein kein Grund, eine Polymerisation zu leugnen, denn in manchen Fällen kann die Absorption gegenüber einer Micellenbildung der gelösten Moleküle recht unempfindlich sein[1]). Eine Entscheidung ließe sich etwa durch genaue Molgewichtsbestimmungen treffen.

Die Anschauung, daß eine Polymerisation erst durch spezifische Wechselwirkungskräfte zwischen angeregten und nicht angeregten Molekülen zustande komme, liegt einer von WEIGERT[2]) für den speziellen Fall des Anthracens herangezogenen und häufig wieder aufgegriffenen Hypothese zugrunde, nach welcher die Konzentrationsauslöschung durch die Bildung von Dianthracen bedingt sein soll, das bei Belichtung durch eine photochemische Reaktion entsteht und leicht nachgewiesen werden kann. Hier würde also die Anregungsenergie in Form von Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion verbraucht werden, d. h. es würde Analogie bestehen zu einer Auslöschung durch Fremdstoffe.

Wenn diese Anschauung zutrifft, würde eine Fluorescenzlöschung im eigentlichen Sinne unter Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Zustandes vorliegen. Aber auch wenn man die Anschauung von LEWSCHIN als richtig annimmt, lassen sich bei der Anregung einer schon vorgebildeten größeren Micelle leicht Vorgänge denken, die einerseits den Auslöschungsprozeß mit Vorstellungen verknüpfen, welche zur Deutung der Löschung durch Fremdstoffe mit Erfolg herangezogen worden sind und wohl allgemeine Anerkennung gefunden haben, und andererseits den schon erwähnten Einwand beseitigen, daß die Polymerisation eigentlich keine Auslöschung im Sinne einer Verkürzung der Lebensdauer des Anregungszustandes, sondern lediglich eine Verringerung der Zahl der fluorescenzfähigen Moleküle bedeute. Es wäre etwa denkbar, daß die Anregungsenergie zur Dissoziation eines oder mehrerer Moleküle aus der Micelle im Sinne eines AUGER-Prozesses verwendet wird, was völlig der Fluorescenzlöschung durch einen chemischen Vorgang entsprechen und deshalb zu einer Verkürzung der Lebensdauer des Anregungszustandes führen müßte. Abgesehen von einer derartigen Prädissoziation lassen sich

[1]) Vgl. z. B. G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 255. [2]) F. WEIGERT, Naturwiss. **15** (1927) 124.

auch die oben erwähnten Vorstellungen von LEWIS und CALVIN auf die Konzentrationsauslöschung anwenden. Es ist auffallend, daß alle fluorescenzfähigen organischen Moleküle ein gemeinsames p-Elektronensystem besitzen. Wird etwa bei der Polymerisation der Anthracenmoleküle ihr p-Elektronensystem durch Aneinanderlagerung in der gleichen Ebene eng gekoppelt, so könnte die Elektronenanregungsenergie in der gleichen Weise in Schwingungsenergie der Moleküle gegeneinander übergehen, wie dies etwa beim Nitrobenzol der Fall ist, das gegenüber dem Benzol die Fluorescenzfähigkeit fast völlig eingebüßt hat, wobei die Anregungsenergie nach LEWIS und CALVIN in Schwingungsenergie der Nitrogruppe gegen den Benzolring übergeht.

Nimmt man schließlich die oben diskutierte Hypothese von KAUTSKY als richtig an, so müßte die Polymerisation nicht zu einer Verkürzung, sondern zu einer Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes führen. Eine Entscheidung darüber ließe sich daher durch Messung der Abklingungszeiten der Fluorescenz in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen treffen; derartige Messungen sind in Vorbereitung[1]).

4. Temperaturabhängigkeit der Anthracenfluorescenz.

Die wenigen bisher vorhandenen quantitativen Angaben über den Temperatureinfluß auf die Fluorescenz widersprechen einander zum Teil und sind ein weiterer Hinweis auf die Problematik des ganzen Gebietes. Jedenfalls geht aus ihnen hervor, daß der Temperatureinfluß für verschiedene Stoffe nicht nur quantitativ bezüglich Größe des Temperaturkoeffizienten der Fluorescenz, sondern auch qualitativ bezüglich der Richtung verschieden sein kann. Vor allem interessiert im Zusammenhang mit den hier durchgeführten Messungen der Einfluß der Temperatur auf die Konzentrationsauslöschung der Fluorescenz. LEWSCHIN[2]) findet, daß beim Fluorescein in verdünnten Lösungen, in denen noch keine Selbstauslöschung bemerkbar ist, die Fluorescenzausbeute mit steigender Temperatur abnimmt, daß dagegen in konzentrierteren Lösungen der Temperaturkoeffizient sein Vorzeichen umkehrt. Die relative Intensitätszunahme ist dann um so größer, je höher die Konzentration der Lösungen ist. Beide Beob-

[1]) Bei Farbstoffen ist allerdings eine Abhängigkeit der Anregungsdauer von der Konzentration der Lösungen über einen Bereich von vier Zehnerpotenzen nicht beobachtet worden (vgl. E. GAVIOLA, Z. Physik **35** (1925) 748). [2]) W. L. LEWSCHIN, Z. Physik **43** (1927) 230; **72** (1931) 382.

achtungen lassen sich leicht deuten: Da auch in den hochverdünnten Lösungen die Quantenausbeute der Fluorescenz stets kleiner ist als 1, ist in jedem Fall ein teilweiser Übergang der Elektronenanregungsenergie in Energie der Wärmebewegung durch Stöße anzunehmen. Mit steigender Temperatur, d. h. zunehmender Stoßzahl, sollte daher die Fluorescenzausbeute abnehmen. Diesem Temperatureinfluß überlagert sich bei höheren Konzentrationen ein zweiter, der in entgegengesetzter Richtung wirkt: Mit zunehmender Temperatur wird das Gleichgewicht zwischen Einfach- und Doppel- bzw. Mehrfachmolekülen zugunsten der Monomeren verschoben, so daß die Fluorescenzausbeute wieder zunimmt. Überwiegt der zweite Einfluß, so wird insgesamt die Fluorescenzintensität mit steigender Temperatur anwachsen, wie es bei konzentrierteren Lösungen beobachtet wird.

Diese Deutung setzt einerseits die Richtigkeit der Hypothese voraus, daß die Anregungsenergie durch Stöße zweiter Art in Wärme umgewandelt werden kann, was nach den früheren Darlegungen nicht als gesichert anzusehen ist, und nimmt andererseits die Polymerisationstheorie als bewiesen an. Daß sie nicht in allen Fällen anwendbar ist, geht z. B. daraus hervor, daß die Fluorescenzausbeute von Uranin sowohl in verdünnten wie in konzentrierteren alkoholischen Lösungen mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar in letzteren stärker als in ersteren, obwohl auch hier die übliche Konzentrationsauslöschung beobachtet wird.

Ähnliche einander widersprechende Ergebnisse findet auch Gaviola[1]) bei der Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Abklingungszeit der Fluorescenz. So fällt z. B. bei Lösungen der Farbstoffionen von Rhodamin B oder Rhodulin orange in Glycerin als Lösungsmittel die Lebensdauer des angeregten Zustandes mit steigender Temperatur stark ab, während sie bei Lösungen von Uranin oder Fluorescein im gleichen Lösungsmittel bis zu Temperaturen von etwa 190° C von ihr praktisch unabhängig ist. Aus der weiteren Beobachtung, daß der Temperatureinfluß auf die Abklingungszeit des Rhodamins konzentrationsunabhängig ist, schließt Gaviola, daß die Abnahme der Lebensdauer mit steigender Temperatur auf die vergrößerte Wirksamkeit von Stößen zweiter Art zurückzuführen ist. Dies wird anscheinend auch dadurch bestätigt, daß man bei allen untersuchten Substanzen eine angenäherte Proportionalität zwischen Quanten-

[1]) E. Gaviola, Z. Physik **42** (1927) 862.

ausbeute und Abklingungszeit der Fluorescenz findet[1]). Aus der Konzentrationsabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten im Fall des oben erwähnten Fluoresceins geht jedoch hervor, daß diese allgemeine Schlußfolgerung nicht zutreffen kann.

Für Anthracenlösungen in Paraffin liegen einige Messungen der Quantenausbeute in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur vor[2]). Sie liegen allerdings sämtlich im Gebiet der Konzentrationsauslöschung. In allen Fällen ($0{\cdot}0028 < c < 0{\cdot}0112$ und $70° > t > 17°$ C) nimmt die Ausbeute mit steigender Temperatur ab, und zwar ist diese Abnahme stärker bei hohen Konzentrationen als bei niedrigen.

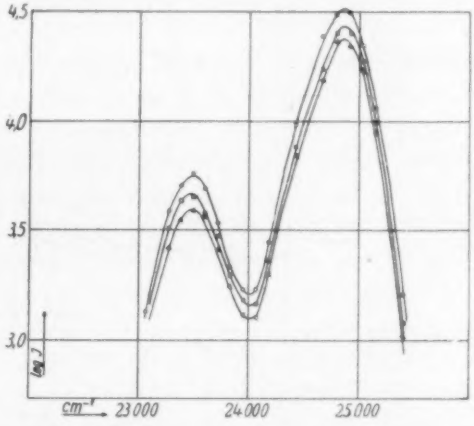


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Fluorescenz von Anthracen in Dioxan. $c = 9{\cdot}89 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. ○ 25°, □ 35°, △ 45° C.

Um dies nachzuprüfen, haben wir die relative Fluorescenzintensität bei einer Reihe von Lösungen in Cyclohexan bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Um nachzuprüfen, ob Lage und Form des Spektrums durch die Temperatur beeinflußt werden, haben wir zunächst ein quantitatives Spektrum in Dioxanlösungen bei drei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (vgl. Abb. 8). Man sieht, daß lediglich die Gesamtintensität des Spektrums herabgesetzt wird, während Lage der Banden und relative Intensitätsverteilung ungeändert bleiben. Es genügte daher, für die weiteren Messungen die Photometerkurven der unter gleichen Bedingungen und mit gleicher Expositionszeit auf-

[1]) Bei der Ausbeute 1 beträgt die Lebensdauer etwa $5 \cdot 10^{-9}$ sec, sie geht etwa proportional mit der Ausbeute zurück. [2]) E. J. Bowen und A. Norton, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 44.

genommenen Spektren miteinander zu vergleichen, um ein qualitatives Bild der Konzentrationsabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten zu erhalten. Die Photometerkurven[1]) der Abb. 9 zeigen, daß in

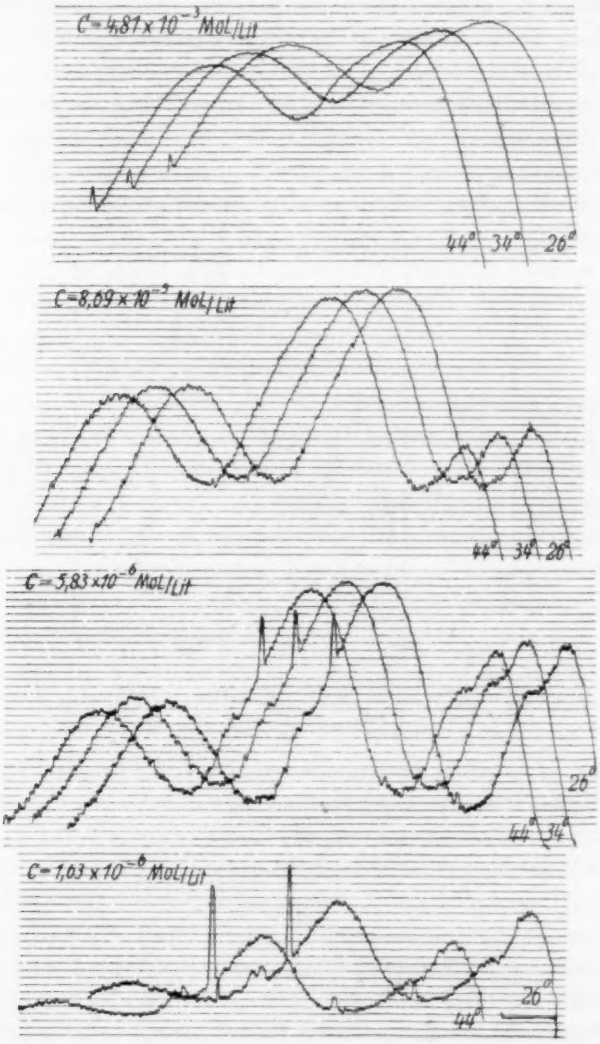


Abb. 9. Photometerkurven der Anthracenfluorescenz in Cyclohexanlösung bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen.

[1]) Wegen der besseren Übersicht wurden die Photometerkurven in der Abszisse gegeneinander verschoben.

sehr verdünnten Lösungen außerhalb des Gebietes der Konzentrationsauslöschung die Fluorescenzintensität mit steigender Temperatur stark abnimmt, daß diese Abnahme bei mittleren Konzentrationen ($c \approx 10^{-4}$ Mol/l) praktisch Null, jedenfalls aber sehr gering ist, um bei höheren Konzentrationen erneut anzuwachsen.

Eine Deutung dieser Beobachtung allein mit Hilfe der Vorstellung über die mit steigender Temperatur anwachsende Wirksamkeit der Stöße zweiter Art stößt offenbar auf große Schwierigkeiten. Die Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient durch ein Minimum geht, führt vielmehr zu der Annahme, daß zwei Einflüsse vorhanden sind, die sich entgegenwirken, wie es oben für die Messungen an Fluorescein von LEWSCHIN diskutiert wurde. Der Unterschied gegenüber diesen Messungen besteht darin, daß auch bei hohen Konzentrationen nicht eine Zunahme, sondern erneut eine Abnahme der Fluorescenzintensität mit steigender Temperatur beobachtet wird. Danach sollte in allen Fällen der Einfluß der wachsenden Stoßzahl überwiegen, während nur in einem kleinem Konzentrationsbereich sich der Temperatureinfluß auf das Polymerisationsgleichgewicht bemerkbar macht. Möglicherweise liegt in diesem Bereich nur ein Gleichgewicht zwischen monomeren und dimeren Molekülen vor, so daß eine Verschiebung dieses Gleichgewichtes zugunsten der monomeren auch die Fluorescenzintensität erhöhen muß, während bei höheren Konzentrationen vorwiegend größere Molekülkomplexe vorliegen werden, deren Gleichgewicht zwar durch die Temperatur beeinflußt wird, ohne daß jedoch die Zahl der Einzelmoleküle, die allein fluorescenzfähig sind, merklich anwächst, so daß auch hier der Einfluß der wachsenden Stoßzahl überwiegt. Weitere Messungen über den Temperatureinfluß auf die Fluorescenzintensität sind in Vorbereitung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung des Zeiß-Spektrographen zu größtem Dank verpflichtet.

Tübingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Zur Berechnung der Oberflächenenergie unpolarer fester Stoffe aus der Sublimationswärme.

(58. Mitteilung betr. das Gebiet aktiver Stoffe.)

Von

R. Fricke[1]).

(Eingegangen am 29. 7. 1942.)

Es wird ein Weg angegeben, um aus der nach VOLMER, STRANSKI, KAISCHEW und KOSSEL aus der Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt abzuleitenden Oberflächenenergie σ_0 der verschiedenen Flächenarten unpolarer Kristalle die gesamte und die freie Oberflächenenergie u_{σ_T} und σ_T für den Geltungsbereich des Gesetzes von DULONG und PETIT zu berechnen.

Die diesbezüglichen Spezialformen des dritten Hauptsatzes werden für eine Reihe von Fällen entwickelt und die u_{σ_T}- und σ_T-Werte für eine größere Anzahl von Flächen von Metallkristallen berechnet.

u_{σ_T} ist für das ganze DULONG-PETITsche Gesetz konstant und etwas $> \sigma_0$ (und u_{σ_0}). Ebenso ist auch die Entropie für das DULONG-PETITsche Gesetz konstant, so daß σ_T hier linear mit steigendem T abnimmt.

Analoge Berechnungen werden für den Energieinhalt einiger „aktiver Stellen" ausgeführt.

Kürzlich brachte eine Veröffentlichung[2]) Zahlen für die freie Oberflächenenergie verschiedener Flächenarten von Metallkristallen mit einatomarem Dampf, welche auf Grund der Arbeiten von M. VOLMER, W. KOSSEL, I. N. STRANSKI, R. KAISCHEW und deren Mitarbeitern aus den Sublimationswärmen beim absoluten Nullpunkt abgeleitet waren. Die Zahlen hatten streng genommen die Bedeutung von Oberflächenenergien beim absoluten Nullpunkt für eine Oberfläche mit der Atomzahl von 1 cm² bei 298° abs. Wie wir sogleich des näheren sehen werden, entsprechen sie mit guter Annäherung auch noch der freien Oberflächenenergie bei Zimmertemperatur.

1. Will man exakt die freie und die gesamte Oberflächenenergie fester Stoffe bei höherer Temperatur aus der Sublimationswärme berechnen, so hat man folgendes zu berücksichtigen:

[1]) Bei den Überlegungen zu dieser Mitteilung hatte ich mich der ausschlaggebenden Mitarbeit von Herrn C. WAGNER, Darmstadt, zu erfreuen, welchem ich auch an dieser Stelle für sein aktives Interesse an den zu behandelnden grundsätzlichen Problemen meinen herzlichsten Dank sagen möchte. [2]) R. FRICKE, Naturwiss. **29** (1941) 365 und Kolloid-Z. **96** (1941) 211. Dort auch weitere Literatur.

Ein einfacher Zusammenhang zwischen der Sublimationswärme und der Oberflächenenergie existiert nur beim absoluten Nullpunkt, weil nur bei dieser Temperatur beide Größen als rein potentielle Energien aufgefaßt werden können. Die Nullpunktenergie des festen Stoffes ist hier in die Energiebilanz mit einzubeziehen[1]).

Bei höherer Temperatur besteht im gleichen Sinne ein Zusammenhang der (inneren) Sublimationswärme weder mit der freien noch mit der gesamten Oberflächenenergie.

Dies ergibt sich zunächst für die gesamte Oberflächenenergie u_o ohne weiteres aus folgendem: Für die Temperaturänderung der Wärmetönung jeder Reaktion ist nach KIRCHHOFF maßgebend die Differenz der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer vor und nach der Reaktion.

Bei der Oberflächenbildung und bei der Sublimation ist zwar die spezifische Wärme der Ausgangskörper gleich. Doch haben die spezifischen Wärmen der Reaktionsprodukte unterschiedliche Werte und Gänge. Während z. B. beim einatomaren Gas C_p von hohen Temperaturen bis nahe zum absoluten Nullpunkt gleich $5/2\ R$ ist, liegen für die spezifische Wärme der Oberflächen folgende Verhältnisse vor: Im Bereich der Gültigkeit des Gesetzes von DULONG und PETIT muß C_p konstant $6/2\ R$ sein, weil in diesem Temperaturbereich die Bindungsfestigkeit (elastische Schwingungszahl) für die spezifische Wärme ohne Bedeutung ist. Hier ist also die spezifische Wärme in der Oberfläche gleich derjenigen im Inneren des Kristalles. Dagegen ist unterhalb des Geltungsbereiches des Gesetzes von DULONG und PETIT zu erwarten, daß dort die spezifische Wärme der Oberflächenatome wegen deren loseren Bindung (geringeren Frequenz) langsamer abfällt, also größer ist als die der Atome im Inneren des Kristalles.

Wir können nach dem dritten Hauptsatz ganz allgemein schreiben:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \int_0^T \gamma\, dT - T\int_0^T \frac{\gamma}{T}\, dT \tag{1}$$

bzw.

$$\sigma_T = u_{o_T} - T\int_0^T \frac{\gamma}{T}\, dT. \tag{2}$$

Hierin bedeutet σ_T die freie Oberflächenenergie bei der absoluten Temperatur T, σ_0 die freie (und die gesamte) Oberflächen-

[1]) M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Dresden, Verlag Th. Steinkopff. 1939. S. 36. I. N. STRANSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (A) (1939) 141. R. FRICKE, loc. cit.

energie bei 0° abs., u_{σ_T} die gesamte Oberflächenenergie bei der Temperatur T und γ die Differenz der spezifischen Wärme der Oberflächenatome einer Oberfläche von 1 cm² Größe bei der Temperatur T (konstante Atomzahl) gegen die spezifische Wärme der gleichen Atomzahl im Inneren des Kristalles.

Nach dem oben Gesagten geht γ mit Erreichen des Geltungsgebietes des Gesetzes von DULONG und PETIT auf den Wert 0. Damit erhalten die beiden Integrale von Gleichung (1) und (2) in diesem Temperaturgebiet konstante Werte, so daß man hier schreiben kann:

$$\sigma_T = \sigma_0 + A - BT, \tag{3}$$

worin A und B (B = Oberflächenentropie) Konstanten sind. Danach ist $u_{\sigma_T} = (\sigma_0 + A)$ in diesem Temperaturgebiet ebenfalls konstant, und zwar größer als σ_0, während σ_T linear mit steigender Temperatur abfällt.

Zur Berechnung von A und B für ein unpolares einatomares Gitter wählen wir folgende Basis:

1. Die einzelnen Atome werden als nicht miteinander gekoppelte harmonische Oszillatoren aufgefaßt.

2. Die das quasielastisch schwingende Atom in seine Ruhelage zurücktreibende Kraft ist der Entfernung des Schwerpunktes von der Ruhelage proportional, also $= -ar$, wenn r die Entfernung von der Ruhelage.

Der die Bindungsfestigkeit enthaltende Faktor a, die sogenannte Federkonstante, hängt dann mit der Schwingungszahl ν zusammen nach

$$a = (2\pi\nu)^2 m \tag{4}$$

(m = Masse des Atoms).

Von diesen Voraussetzungen aus kann man die Energieinhalte der Atome bei der im DULONG-PETITschen Gebiet liegenden Temperatur T in verschiedenen Oberflächenlagen als Funktion der Bindungsfestigkeit berechnen, wobei man zweckmäßig auf die Bindungsfestigkeit im Inneren als Einheit bezieht.

Der Energieinhalt E eines eindimensionalen Oszillators bei $T°$ beträgt (ohne Nullpunktenergie)

$$E = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \tag{5}$$

worin h das PLANCKsche Wirkungsquantum und k die BOLTZMANNsche Konstante.

Den Beitrag des Oszillators zur spezifischen Wärme erhalten wir durch Differentiation von E nach T.

Für (5) läßt sich bei $kT \gg h\nu$ schreiben:

$$E = kT - \frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT} + \cdots. \tag{6}$$

Die Frequenz eines Atoms im Kristallinneren sei mit ν_i bezeichnet. Die Frequenz eines Atoms in der Oberfläche ist richtungsabhängig. Bei unseren Betrachtungen wird hier jedesmal die Frequenz senkrecht zur Oberfläche und außerdem parallel zur Oberfläche in zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen behandelt. Für die Frequenzen der Oberflächenatome gebrauchen wir die allgemeine Bezeichnung ν_a.

Die Gesamtschwingungsenergie eines Atoms wird durch Summation (Symbol $\sum$) von drei Beträgen der allgemeinen Form (5) erhalten. Wenn ferner die Zahl der Atome pro 1 cm² Oberfläche n ist, so ergibt sich für die Größe γ (=Zuwachs der spezifischen Wärme des festen Stoffes bei Vergrößerung der Oberfläche um 1 cm²):

$$\gamma = n \sum \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{h\nu_a}{e^{h\nu_a/kT} - 1}\right) - \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1}\right). \tag{7}$$

Hiermit berechnet sich für das Temperaturgebiet des Dulong-Petitschen Gesetzes [unter Verwendung von Gleichung (6)]

$$\int_0^T \gamma\, dT = n \sum \left(\frac{1}{2} h\nu_i - \frac{1}{2} h\nu_a\right) \text{ für } kT \gg h\nu_i \text{ bzw. } h\nu_a; \tag{8a}$$

und weiter

$$\int_0^T \frac{\gamma}{T}\, dT = n \sum k \cdot \ln \frac{\nu_i}{\nu_a} \text{ für } kT \gg h\nu_i \text{ bzw. } h\nu_a; \tag{8b}$$

Gleichung (1) wird damit zu

$$\sigma_T = \sigma_0 + n \sum \left(\frac{1}{2} h\nu_i - \frac{1}{2} h\nu_a\right) - Tnk \sum \ln \frac{\nu_i}{\nu_a}. \tag{9}$$

Wir betrachten weiter die Schwingungsverschiebungen gegenüber nächsten Nachbarn. Hierbei stellen wir zunächst fest, daß Verschiebungen eines Atoms senkrecht zur Verbindungslinie mit nächsten Nachbarn nur so geringe Abstandsänderungen gegenüber diesen Atomen zur Folge haben, daß wir sie bei genügend kleinen Amplituden in erster Näherung vernachlässigen können.

Hieraus ergibt sich sofort, daß die Federkonstante a [Gleichung (4)] für ein senkrecht zur Oberfläche schwingendes Atom fast immer halb so groß ist, wie für ein im Inneren des Gitters schwingendes, und zwar bei allen Flächenarten mit planer Oberflächenatomschicht, bei denen die Atome dieser obersten Netzebene, wenn sie im Kristall liegen, über

und unter der Netzebene je die gleiche Zahl nächster Nachbarn mit denselben Winkeln zur Schwingungsrichtung haben[1]). Denn bei dieser Schwingungsrichtung treten nur zu den unter- und oberhalb der betreffenden Netzebene befindlichen Nachbaratomen größere Entfernungsänderungen ein, nicht aber zu den in der betreffenden Ebene befindlichen. Die nach der Oberflächenbildung wegfallenden, oberhalb der Netzebene liegenden Atome entsprechen dann genau der Hälfte der Beeinflussung der Federkonstante a für diese Schwingungsrichtung.

Nach Gleichung (4) wird dann

$$\nu_{a_\perp} = \nu_i \sqrt{\frac{1}{2}}, \qquad (10)^2)$$

wobei der Index $_\perp$ andeuten soll, daß die Schwingungen des betreffenden Oberflächenatoms senkrecht zur Oberfläche erfolgen. Gleichung (10) gilt in allen unten behandelten Fällen.

Im Gegensatz hierzu sind die Verhältnisse bei den Schwingungen der Atome parallel zur Oberfläche stets von Fall zu Fall genau zu überlegen. Wir tun das wieder unter der Annahme, daß bei Schwingungen senkrecht zur Verbindungslinie mit nächsten Atomen die Entfernungsänderungen gegenüber diesen Atomen vernachlässigt werden können. Die Größe der gesamten Ausschwingung nennen wir A. Diese wirkt sich nur gegenüber solchen Nachbaratomen ganz aus, welche in der Schwingungsrichtung liegen. Für die anderen Nachbaratome ist der betreffende Bruchteil von A zu berechnen, um den Einfluß auch dieser Nachbarn auf die Federkonstante zu erfassen. Als Basis der Berechnungen dienen wieder die Schwingungsfrequenzen im Inneren des Kristalles, welche in allen Richtungen als gleich angenommen und auf die charakteristische Frequenz ν_g (vgl. unten) ausgemittelt eingesetzt werden.

Im folgenden geben wir zunächst die Flächenarten und die aufeinander senkrecht stehenden, in diesen Flächen liegenden Richtungen an, für welche obige Überlegungen durchgeführt wurden:

Hexagonal dichteste Kugelpackung:

Flächenart (0001); Richtungen $[10\bar{1}0]$ und $[11\bar{2}0]$.

---

[1]) Die Netzebene braucht dazu also nicht unbedingt eine Spiegelebene für die darüber- und darunterliegenden Atome zu sein. [2]) Zu genau dem gleichen Resultat gelangte kürzlich W. H. Rodebush. J. chem. Physics **9** (1941) 284, bei der Betrachtung der Schwingungen in Flüssigkeitsoberflächen.

Kubisch flächenzentriertes Gitter:

a) Flächenart (001); Richtungen [001] und [001];
b) „ (111); „ [110] „ [112].

Kubisch raumzentriertes Gitter:

a) Flächenart (001); Richtungen [001] und [001];
b) „ (110); „ [001] „ [011].

Gleichung (9) nimmt auf Grund dieser trigonometrischen Überlegungen und nach Gleichung (4) für die verschiedenen Fälle folgende Formen an:

1. Hexagonal dichteste Kugelpackung. Flächenart $(00\bar{0}1)$:

$$\sigma_{T(00\bar{0}1)} = \sigma_{0(00\bar{0}1)} + n\left(\frac{1}{2}hv_i\right)\left(3 - \sqrt{\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{5}{6}} - \sqrt{\frac{7{\cdot}94}{9{\cdot}89}}\right) - T\cdot n\cdot k\left(\ln\sqrt{2} + \ln\sqrt{\frac{6}{5}} + \ln\sqrt{\frac{9{\cdot}89}{7{\cdot}94}}\right)$$

bzw. $$\sigma_{T(00\bar{0}1)} = \sigma_{0(00\bar{0}1)} + n\left(\frac{1}{2}hv_i\right)0{\cdot}484 - T\cdot n\cdot k\cdot 0{\cdot}748. \qquad (11)$$

2. Kubisch flächenzentriertes Gitter:

a) Fläche (001).

$$\sigma_{T(001)} = \sigma_{0(001)} + n\left(\frac{1}{2}hv_i\right)\left(3 - \sqrt{\frac{1}{2}} - 2\sqrt{\frac{3}{4}}\right) - T\cdot n\cdot k\left(\ln\sqrt{2} + 2\ln\sqrt{\frac{4}{3}}\right)$$

bzw. $$\sigma_{T(001)} = \sigma_{0(001)} + n\left(\frac{1}{2}hv_i\right)0{\cdot}561 - T\cdot n\cdot k\cdot 0{\cdot}634. \qquad (12)$$

b) Fläche (111).

Wie bei $00\bar{0}1$ der hexagonal dichtesten Kugelpackung [Gleichung (11)].

3. Kubisch raumzentriertes Gitter:

a) Fläche (001).

$$\sigma_{T(001)} = \sigma_{0(001)} + n\left(\frac{1}{2}hv_i\right)\left(3 - 3\sqrt{\frac{1}{2}}\right) - T\cdot n\cdot k\cdot 3\ln\sqrt{2}$$

bzw. $$\sigma_{T(001)} = \sigma_{0(001)} + n\left(\frac{1}{2}hv_i\right)0{\cdot}879 - T\cdot n\cdot k\cdot 1{\cdot}040. \qquad (13)$$

b) Fläche (110).

$$\sigma_{T(110)} = \sigma_{0(110)} + n\left(\frac{1}{2}hv_i\right)\left(3 - \sqrt{\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{3}{4}} - 1\right) - T\cdot n\cdot k\left(\ln\sqrt{2} + \ln\sqrt{\frac{4}{3}} + \ln 1\right)$$

bzw. $$\sigma_{T(110)} = \sigma_{0(110)} + n\left(\frac{1}{2}hv_i\right)0{\cdot}427 - T\cdot n\cdot k\cdot 0{\cdot}490. \qquad (14)$$

Gleichungen (11) bis (14) gelten entsprechend unserer Ableitung für das Temperaturgebiet des Gesetzes von DULONG und PETIT, und zwar mit der Einschränkung, daß der Geltungsbereich der Formeln nach hohen Temperaturen hin früher enden wird als das eigentliche DULONG-PETITsche Gebiet, weil die Oberflächenatome wegen ihrer loseren Bindung schon bei niedrigeren Temperaturen beginnen werden, anharmonische Schwingungen auszuführen, als die Atome im Inneren des Kristalles.

Gleichungen (11) bis (14) sind weiter deshalb nur erste Näherungen, weil nur die Atomverschiebungen gegenüber nächsten Nachbarn berücksichtigt werden. Im hexagonal dichtest gepackten und im kubisch flächenzentrierten Gitter wird die Nichtberücksichtigung der übernächsten Nachbarn wegen deren geringem Einfluß[1]) nur sehr kleine Fehler zur Folge haben. Anders ist das beim kubisch raumzentrierten Gitter, wo sowohl die Entfernung übernächster Nachbarn näher bei der Entfernung nächster Nachbarn liegt[2]) als auch die Abschirmung übernächster Nachbarn durch nächste Nachbarn geringer ist. Die Zuverlässigkeit der Berechnungen für das raumzentrierte Gitter ist deshalb, wie früher schon hervorgehoben[3]), geringer als für die anderen beiden Gitter.

Schließlich sei zur Ableitung der Grundgleichung (9) hervorgehoben, daß diese unter Benutzung der PLANCKschen Funktion durchgeführt ist, welche für unabhängig voneinander schwingende Oszillatoren gilt, so daß die gegenseitige Koppelung der Schwingungen nicht berücksichtigt ist.

Diese Vernachlässigung dürfte aber deshalb keine großen Folgen haben, weil einerseits für gleiche Θ/T (Θ = charakteristische Temperatur der DEBYEschen Theorie der spezifischen Wärme fester Stoffe) der Unterschied in der Entropie der PLANCK-Funktion und der DEBYE-Funktion kein sehr großer ist[4]) und weil andererseits bei der Einsetzung der charakteristischen Frequenzen ν_g nach DEBYE für ν_i in Gleichung (9) bis (14) nach

$$k\,\Theta = h\,\nu_g \tag{15}$$

das Verhältnis von Θ_a/Θ_i dem Verhältnis ν_a/ν_i gleich ist.

[1]) I. N. STRANSKI und E. K. PAPED, Z. physik. Chem. (B) **38** (1938) 451. I. N. STRANSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (A) (1939) 141. [2]) Im kubisch flächenzentrierten Gitter ist das Verhältnis der Entfernungen 1 : 1·415, im kubisch raumzentrierten Gitter 1 : 1·154. [3]) R. FRICKE, Kolloid-Z. **96** (1941) 211. Dort wurde eine Abschätzung des Einflusses übernächster Nachbarn im kubisch raumzentrierten Gitter auf Grund der Befunde STRANSKIS am kubisch flächenzentrierten Cadmium versucht. [4]) LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Phys.-chem. Tabellen, 1. Erg.-Bd., S. 704/705.

In Tabelle 1 ist nun eine Reihe von Werten für $u_{\sigma(T)}$ und $\sigma_{(T)}$ bei 298° abs. angegeben, welche nach Gleichungen (11) bis (14) aus σ_0-Werten berechnet wurden, die für Oberflächen mit der Atomzahl von 1 cm² bei 298° abs. gelten[1]). T liegt für alle betrachteten Metalle bereits im Geltungsbereich der Regel von DULONG und PETIT. Für ν_i wurde der sich nach Beziehung (15) aus dem betreffenden Θ ergebende Wert von ν_{ij} eingesetzt.

Tabelle 1.

Metall	Θ	Fläche	σ_0 erg/cm²	$u_{\sigma(298°)}$ erg/cm²	$\sigma_{(298°)}$ erg/cm²
Hexagonal dichteste Kugelpackung					
Mg	290°	0001	728	739	704
Zn	200°	0001	898	909	859
Cd	150°	0001	617	624	584
Kubisch flächenzentriertes Gitter					
Al	390°	100	1923	1941	1909
		111	1674	1692	1648
Ni	375°	100	3696	3720	3678
		111	3222	3246	3188
Cu	315°	100	2913	2932	2892
		111	2535	2554	2499
Ag	215°	100	1934	1944	1920
		111	1683	1693	1650
Pt	225°	100	3770	3781	3747
		111	3283	3294	3248
Au	170°	100	2539	2547	2516
		111	2210	2218	2175
Pb	88°	100	889	892	871
		111	771	774	745
Kubisch raumzentriertes Gitter					
Cr	485°	100	3610	3644	3595
		110	2750	2775	2739
α-Fe	420°	100	3980	4010	3959
		110	3010	3032	2996

Man ersieht aus Tabelle 1, daß weder $u_{\sigma(298°)}$ noch $\sigma_{(298°)}$ sich stark von dem auf 1 cm² bei 298° bezogenen σ_0 unterscheiden. Eine Ein-

[1]) Größtenteils entnommen aus R. FRICKE, loc. cit. Für die σ_0-Werte ist auch der Einfluß übernächster Nachbarn berücksichtigt.

setzung dieses σ_0 an Stelle von σ_T[1]) bedingt keine sehr großen Fehler, solange man im DULONG-PETITschen Gebiet bleibt, in dem der Wert der Entropie konstant ist [Gleichung (3)], so daß (wenn man von der Veränderung der Atomzahl pro Quadratzentimeter mit der Temperatur absieht) die Differenz zwischen u_{σ_T} und σ_T mit T linear geht, während u_{σ_T} konstant bleibt.

Die von HAUL[2]) aus einem Vergleich mit der Oberflächenentropie der betreffenden flüssigen Stoffe[3]) abgeleiteten Entropiewerte der (111)-Fläche verschiedener kubisch flächenzentrierter Metalle stimmen größenordnungsmäßig mit den von uns erhaltenen Zahlen überein (Entropie $= u_{\sigma_T}/T - \sigma_T/T$).

Zum Vergleich mit Tabelle 1 geben wir nachfolgend noch einige σ-Werte für höhere Temperaturen bei gleichem n wie zu Tabelle 1:

Bei 596° abs. erhält man für $\sigma_{(00\bar{0}1)}$ des *Mg* 669 und des *Zn* 809 erg, weiter für σ_{100} und σ_{111} des *Al* 1877 bzw. 1606 erg. Bei 894° abs. ergibt sich für σ_{100} und σ_{111} des *Cu* 2812 und 2389 erg.

Auffallend ist ferner der aus Tabelle 1 sich ergebende Befund, daß der Unterschied zwischen σ_0 und $u_{\sigma_{(T)}}$ bei (100) und (111) desselben kubisch flächenzentrierten Stoffes praktisch derselbe ist. Dies Resultat ist gleichbedeutend mit einer Gleichheit der Differenzen der Wärmeinhalte der beiden Flächenarten (einatomare Schicht) gegenüber jeweils der gleichen Atomzahl im Inneren. Der Befund ist so zu verstehen, daß n, die Atomzahl pro Quadratzentimeter Oberfläche auf den beiden Flächenarten, umgekehrt proportional zu dem Zahlenfaktor des zweiten Gliedes der rechten Seite von Gleichungen (11) bis (14) ist. Ob diesem Befund eine allgemeine Bedeutung zukommt, kann mit dem vorliegenden Material nicht entschieden werden. Das andersartige Resultat bei (100) und (110) des kubisch raumzentrierten Gitters (Tabelle 1) hat wegen der Unsicherheit der Berechnungen zu diesem Gittertyp (vgl. oben) keine Bedeutung.

2. Auch wenn man den Energieinhalt aktiver Stellen bei der Temperatur T berechnen will, ist eine Umrechnung der zunächst für den absoluten Nullpunkt erfaßten Werte[4]) auf höhere Temperaturen

[1]) R. FRICKE und G. WEITBRECHT, Z. Elektrochem. **48** (1942) 87. Entsprechendes gilt für die Verwendung der für 0° abs. abgeleiteten Ablösearbeit „vom halben Kristall" ($N \cdot q_{1/2}$) bei höheren Temperaturen. Vgl. I. N. STRANSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (A) (1939) 141. [2]) R. HAUL, Naturwiss. **29** (1941) 706. [3]) Vgl. hierzu auch K. L. WOLF und R. GRAFE, Kolloid-Z. **98** (1942) 257, sowie H. DUNKEN, H. KLAPPROTH und K. L. WOLF, Kolloid-Z. **91** (1940) 232, wo auch für Flüssigkeiten gezeigt wird, dass der Zusammenhang zwischen Verdampfungswärme und Oberflächenenergie nur verständlich wird, wenn man die Koordination der Moleküle beachtet. Die in Flüssigkeiten so meist gefundene Koordinationszahl ist 12. [4]) R. FRICKE, Kolloid-Z., loc. cit.

von der für die Ableitung der Gleichungen (11) bis (14) benutzten Basis aus möglich. Zwei diesbezügliche Gleichungen seien hier angegeben, und zwar Gleichung (16) für den Energieinhalt eines gittermäßig richtig auf (nicht in!) (111) des kubisch flächenzentrierten Gitters [sowie auf $(00\bar{0}1)$ der hexagonal dichtesten Kugelpackung] aufgesetzten Atoms und Gleichung (17) für ein entsprechend auf (100) des kubisch flächenzentrierten Gitters aufgesetztes. In den Gleichungen bedeutet E^* die freie Bindungsenergie des betreffenden Atoms pro Grammatom, bezogen auf ein Atom im Inneren des Kristalles (mit der freien Bindungsenergie 0)[1]), und N die LOSCHMIDTsche Zahl.

$$E^*_{T_{(111)}} = E^s_{0_{(111)}} + N\left(\frac{1}{2}\,h\nu_i\right)\left(3 - \sqrt{\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{1}{6}} - \sqrt{\frac{1{\cdot}943}{9{\cdot}886}}\right) - T\cdot N\cdot k\left(\ln\sqrt{2} + \ln\sqrt{6} + \ln\sqrt{\frac{9{\cdot}886}{1{\cdot}943}}\right)$$

bzw.
$$E^*_{T_{(111)}} = E^*_{0_{(111)}} + N\left(\frac{1}{2}\,h\nu_i\right)\cdot 1{\cdot}441 - T\cdot N\cdot k\cdot 2{\cdot}906. \qquad (16)$$

$$E^*_{T_{(100)}} = E^*_{0_{(100)}} + N\left(\frac{1}{2}\,h\nu_i\right)\left(3 - \sqrt{\frac{1}{2}} - 2\sqrt{\frac{1}{4}}\right) - T\cdot N\cdot k\,(\ln\sqrt{2} + 2\ln 2)$$

bzw.
$$E^*_{T_{(100)}} = E^*_{0_{(100)}} + N\left(\frac{1}{2}\,h\nu_i\right)\cdot 1{\cdot}293 - T\cdot N\cdot k\cdot 1{\cdot}732. \qquad (17)$$

Einige mit diesen Gleichungen berechnete Zahlen finden sich in Tabelle 2[2]).

Tabelle 2. Atomarer Gehalt an freier Energie E^* und an gesamter Energie U_{E^*} von gittermäßig richtig auf Flächen aufgesetzten Atomen bei 298° abs. in kcal.

Metall und Flächenart	Atomare Sublimationswärme des Metalles beim absoluten Nullpunkt + Nullpunktenergie in kcal	E^*_0	$U_{E^*_{298^\circ}}$	$E^*_{298^\circ}$	Benützte Gleichung
$Mg_{(00\bar{0}1)}$ . . .	36·20	27·10	27·52	25·81	(16)
$Zn_{(00\bar{0}1)}$ . . .	31·48	23·58	23·87	22·16	(16)
$Ni_{(100)}$	98·57	65·81	66·29	65·27	(17)
$Ni_{(111)}$	98·57	73·81	74·34	72·63	(16)
$Cu_{(100)}$	81·82	54·60	55·00	53·98	(17)
$Cu_{(111)}$	81·82	61·25	61·70	59·99	(16)

[1]) R. FRICKE, Kolloid-Z., loc. cit. [2]) Bezüglich der E^*_0-Werte vgl. auch R. FRICKE, Kolloid-Z., loc. cit.

Für derart lose gebundene Atome, wie die zu Gleichung (16) und (17) gehörigen, steht aber zu erwarten, daß die Wärmeschwingungen schon bei relativ niedrigen Temperaturen anharmonisch werden (vgl. oben).

3. Aus obigen Betrachtungen geht schließlich noch hervor, daß folgende früheren Versuche zur Berechnung von u_{σ_T} bzw. σ_T weniger exakt bzw. unrichtig sind:

a) Die früheren Versuche von R. Fricke, $u\,\sigma$ aus dem Temperaturgang von σ zu berechnen, weil bei diesen Versuchen eigentlich nur der potentielle Anteil der Energie (σ_0) berücksichtigt wurde[1]).

b) Die früheren Versuche von R. Haul u. a.[2]), u_{σ_T} (dort Σ genannt) unmittelbar aus der inneren Verdampfungswärme λ_i bei der Temperatur T so abzuleiten, wie man σ_0 (und u_{σ_0}) aus λ_0 ableiten kann. Haul erhält deshalb für u_{σ_T} etwas zu kleine Werte.

c) Der Versuch von R. Kaischew, σ_T aus σ_0 unter Zugrundelegung der Annahme eines Wegfalles von Schwingungsfreiheitsgraden bei der Oberflächenbildung abzuleiten, wobei er die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade gleich der Zahl der nächsten Nachbarn setzt[3]).

Schließlich sei nochmals besonders hervorgehoben, daß die σ_T- und u_{σ_T}-Werte der Metalle sich bis weit in das Dulong-Petitsche Gebiet hinauf von σ_0 (bezogen auf 1 cm² bei der betreffenden höheren Temperatur) nicht sehr unterscheiden, so daß die früher verschiedentlich durchgeführte Benutzung solcher σ_0- bzw. auch $N \cdot \varphi_{1/2}$-Werte[4]) für höhere Temperaturen die damals daraus gezogenen Folgerungen nicht beeinträchtigt[5]).

[1]) R. Fricke, Kolloid-Z., loc. cit.; R. Fricke und G. Weitbrecht, loc. cit. [2]) R. Haul, Naturwiss. **29** (1941) 706. [3]) R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) **48** (1941) 82. [4]) $N \cdot \varphi_{1/2}$ = atomare Ablösearbeit aus der „Halbkristallage". [5]) I. N. Stranski, Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (A) (1939) 141. R. Fricke und G. Weitbrecht, Z. Elektrochem. **48** (1942) 87.

Stuttgart, Laboratorium für Anorganische Chemie und Anorganisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule, den 12. Juli 1942.

Über das Schwefelmonoxyd.

10. Mitteilung. Bemerkungen zu einer gleichnamigen Arbeit von Je. Kondratjewa und W. Kondratjew[1]).

Von

Peter W. Schenk.

(Eingegangen am 2. 8. 42.)

Es wird dargelegt, daß die Ansicht Kondratjews, das Schwefelmonoxyd bestände ausschließlich aus S_2O_2-Molekülen, mit den Ergebnissen der Versuche von Schenk sowie seiner eigenen nicht zu vereinen ist. Insbesondere wird gezeigt, daß die Durchrechnung eines mitgeteilten Versuchs für das Schwefelmonoxyd ein Molekulargewicht von 45,3 ergibt, was mit dem für monomeres SO zu fordernden Wert von 48 bestens übereinstimmt.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung[2]), die die Frage nach der Natur des Bandenträgers des in Schwefelmonoxyd von mir gefundenen Absorptionsspektrums zum Gegenstand hatte, wurde auf eine von Kondratjew angekündigte Arbeit hingewiesen, die mir erst jetzt zugänglich geworden ist. Das Resultat der in dieser Untersuchung zusammengestellten Versuche und Überlegungen ist der Schluß, daß der Träger der Absorption das Molekül S_2O_2 sei und daß das Schwefelmonoxydgas ausschließlich aus S_2O_2-Molekülen bestehe. Es sei gleich vorausgeschickt, daß die vorliegende Stellungnahme keine Kritik an dem Teil der Kondratjewschen Ausführungen darstellt, die sich auf die Natur des Bandenträgers beziehen. Die Kritik der Autoren an der Richtigkeit der Cordesschen[3]) Bandenanalyse, auf Grund deren der Träger der Absorption ein metastabiles S_2-Molekül sein soll, deckt sich weitgehend mit den bereits verschiedentlich von mir geäußerten Bedenken[4]). Sie fügen diesen noch solche rein spektroskopischer Natur hinzu, die sich auf die für eine zweiatomige Molekel ungewöhnliche Kompliziertheit des Spektrums beziehen. Sie legen weiter dar, daß die Banden ein anderes Temperaturintensitätsverhalten zeigen, als es auf Grund der Cordesschen Analyse zu erwarten wäre. Auch die von mir gefundene außerordentlich intensive

[1]) Je. Kondratjewa und W. Kondratjew, J. physik. Chem. (russ.) **14** (1940) 1528. [2]) Peter W. Schenk, Z. phys. Chem. (B) **51** (1942) 113. [3]) H. Cordes, Z. Physik **105** (1937) 251. [4]) Peter W. Schenk, loc. cit. und Z. Physik **106** (1937) 271.

Absorption stellt nach KONDRATJEWA und KONDRATJEW ein Argument gegen die Richtigkeit der CORDESschen Zuordnung dar. Es muß weiterhin zugegeben werden, daß die Ansicht der Autoren, der Bandenträger sei eine S_2O_2-Molekel, sehr viel für sich hat, zumal — die Richtigkeit der Zuordnung des Spektrums des SO in Emission vorausgesetzt, woran kaum gezweifelt werden kann — die von mir gefundenen Banden dem SO nicht zugeordnet werden können. Weiterhin besteht keinerlei Grund, das Vorhandensein von S_2O_2-Molekülen im Schwefelmonoxyd in Abrede zu stellen.

Aber die Behauptung der Autoren, das Schwefelmonoxyd bestehe ausschließlich aus S_2O_2-Molekülen und diese Annahme beschreibe am besten alle Beobachtungen, die am Schwefelmonoxyd gemacht wurden, kann nicht unwidersprochen bleiben. Sie ist nicht mit den von mir mitgeteilten Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen zu vereinen und steht auch mit den eigenen Versuchen der Autoren im Widerspruch. Sie teilen nämlich folgenden Versuch mit, der eine sehr elegante Bestätigung unseres Befundes bildet, daß im Schwefelmonoxyd eine Verbindung der Formel $(SO)_x$ vorliegt. Sie ermittelten photometrisch (durch Messung der Intensität der SO_2-Banden) den Partialdruck des SO_2 in einem SO_2-haltigen Schwefelmonoxyd, das aus einem Entladungsrohr durch ein Absorptionsrohr in eine Gasfalle, in der es ausgefroren wurde, strömte. Der Gesamtdruck im Absorptionsrohr wurde mit Hilfe eines Schwefelsäuremanometers zu 6 mm H_2SO_4 bestimmt und der SO_2-Partialdruck zu 1·5 mm H_2SO_4 gefunden. Das in der Gasfalle ausgefrorene Gas wurde analysiert. Es bestand aus 29 mg SO_2 und 8·5 mg S. Zur Auswertung dieses Versuches nehmen die Verfasser an, das Gas habe aus einem Gemisch von SO_2 und S_xO_y bestanden. Die Rechnung ergibt dann, daß $x=y$, d. h. daß das Gas ein Gemisch von SO_2 und $(SO)_x$ ist. Insoweit stellt der Versuch den wohl eindeutigsten Beweis für das Vorliegen einer stöchiometrischen Verbindung $(SO)_x$ in der Gasphase dar. Die Verfasser haben jedoch offenbar übersehen, daß der Versuch auch eine Aussage bezüglich der Größe von x zuläßt. Auf Grund der Gleichung

$$2\,SO = S + SO_2$$

entsprechen nämlich die bei der Analyse gefundenen 8·5 mg S 25·5 mg $(SO)_x$. Mithin bestand das von den Verfassern untersuchte Gas aus einem Gemisch von 25·5 mg $(SO)_x$ und 12 mg SO_2, als es durch das Absorptionsrohr strömte. Diese beiden Gase aber standen in einem Partialdruckverhältnis 4·5 : 1·5 mm, also 3 : 1. Da das Partialdruck-

verhältnis auch das Verhältnis der Molzahlen bedeutet und das Molekulargewicht der einen Komponente (SO_2) mit 64 bekannt ist, läßt sich das der anderen berechnen, und das ergibt für diese den Wert von 45·3. Diese Zahl aber liegt dem für monomeres SO zu fordernden Wert von 48 so nahe, wie man das bei Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten nicht besser erwarten kann und jedenfalls dem Wert von 96, wie er für S_2O_2 zu fordern ist, so weit entfernt, daß die Möglichkeit, Schwefelmonoxyd bestehe ausschließlich aus S_2O_2-Molekülen, durch diesen Versuch als widerlegt gelten kann. Dennoch wird die Ansicht KONDRATJEWS, der Träger der Absorption sei S_2O_2, durch dieses überraschende Ergebnis unserer Ansicht nach nicht wesentlich betroffen. Erstens kann nicht geleugnet werden, daß die Güte der Übereinstimmung der Werte von 45·3 und 48 wohl mehr zufälliger Natur ist, obwohl Verfasser mitteilen, ihre Daten seien das Mittel aus drei Versuchen. Ein Wert um 53 etwa, der nach unserem Dafürhalten durchaus innerhalb der Fehlermöglichkeiten liegt, würde bereits das Vorliegen von etwa 10% S_2O_2 ermöglichen, die eine genügende Absorption für das Auftreten der Banden ergeben können. Die von mir mitgeteilten[1]) Molekulargewichte von 70 widersprechen gleichfalls den Ergebnissen nicht, denn sie wurden an ruhendem Gase gemessen, in dem bereits eine weitgehende Polymerisation zu S_2O_2 eingetreten sein kann, während die Verfasser, wie dargelegt, mit strömendem Schwefelmonoxyd arbeiteten.

Somit führen diese Ergebnisse zu dem bemerkenswerten Schluß, daß das Schwefelmonoxyd unmittelbar nach seiner Bildung in der elektrischen Entladung zum mindesten innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches aus monomerem SO besteht. Unsere Versuche, die an einem Gas vorgenommen wurden, das größenordnungsmäßig einige Minuten Zeit zu einer für SO durchaus zu erwartenden Polymerisation gehabt hatte, ergaben Werte für das Molekulargewicht um 70. Es erhebt sich nun die Frage, welcher Art diese Polymerisation ist. Grundsätzlich sind folgende Möglichkeiten denkbar: Einmal könnte es sich um ein Gleichgewicht zwischen monomerem und dimerem SO der Form $2\,SO \rightleftarrows S_2O_2$ handeln, wie man solches etwa beim NO_2 kennt. Zweitens wäre an eine irreversible Polymerisation zu S_2O_2 zu denken, und drittens wäre ein Zerfall nach

$$3\,SO = S_2O + SO_2$$

[1]) PETER W. SCHENK, Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941) 297.

zu diskutieren. Die erste Möglichkeit eines Gleichgewichtes ist von KONDRATJEWA und KONDRATJEW in Erwägung gezogen und auf Grund folgenden Versuches ausgeschlossen worden. Gleichgültig, welcher von beiden Partnern eines solchen Gleichgewichtes der Träger der Absorption ist, muß doch durch Messung der Intensität der Banden bei zwei genügend weit auseinander liegenden Temperaturen infolge der zu erwartenden Verschiebung des Gleichgewichtes eine Änderung der Intensität zu beobachten sein. Der Versuch ergab jedoch eine weit geringere Intensitätsänderung, als sie auf Grund einer Gleichgewichtsverschiebung hätte beobachtbar sein müssen. Damit kann die Möglichkeit eines Gleichgewichtes der oben genannten Form als ausgeschlossen gelten. Es bleiben somit lediglich die beiden anderen Möglichkeiten, und es ist durchaus denkbar, daß S_2O intermediär etwa nach $SO + S_2O_2 = S_2O + SO_2$ beim Zerfall des Schwefelmonoxyds auftritt, wie es von BASRUR SANVIJA RAO[1]) vorgeschlagen worden ist, zumal das Endprodukt des Zerfalls des Schwefelmonoxyds Polyschwefeloxyde der Formel S_nO_{n-x}[2]) sind. Ein Beweis für das Vorhandensein von S_2O jedoch fehlt bisher noch durchaus. Einzig unklar bleibt jedoch immer noch, weshalb es bisher nicht gelungen ist, die Banden des SO, das nach den geschilderten Versuchen KONDRATJEWS doch zum mindesten unmittelbar nach der Entladung vorhanden sein muß, aufzufinden. Hier irgendwelche Vermutungen zu äußern, erscheint so lange zwecklos, als die Natur des Bandenträgers des von mir gefundenen Absorptionsspektrums nicht zweifelsfrei feststeht, denn so einleuchtend die Argumente KONDRATJEWS und seiner Mitarbeiter — es sei auch auf die schon in meiner letzten Publikation zitierte Abhandlung von JAKOWLEWA und KONDRATJEW[3]) verwiesen — auch sein mögen, von einer Identifikation des Bandenträgers kann erst dann gesprochen werden, wenn die vollständige Rotationsschwingungsanalyse vorliegt, was bisher leider nicht der Fall ist.

Herrn Prof. Dr. R. SCHWARZ danke ich für sein ständiges freundliches Interesse an den Untersuchungen und Herrn Prof. Dr. W. FINKELNBURG, Darmstadt, für kritische Diskussionen.

[1]) BASRUR SANVIJA RAO, Proc. Ind. Acad. Sci. **10**, 491. [2]) PETER W. SCHENK, Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941) 297. [3]) V. JAKOWLEWA und W. KONDRATJEW, Acta Physicochimica URSS. **13** (1940) 241.

Königsberg i. Pr., Chemisches Institut der Universität.

31. Juli 1942.

Über die Druckabhängigkeit der Wärmeleitung und die Bildung von Doppelmolekeln in Äthylchlorid.

Von

K. Schäfer und O. R. Foz Gazulla.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 20. 8. 42.)

Es wird eine neue Methode zur Ermittlung der Zahl der Doppelmolekeln in einem realen Gase beschrieben. Sie beruht auf der Ermittlung der Druckabhängigkeit der Wärmeleitung λ oberhalb von 50 Torr. Diese Abhängigkeit von λ hat ihre Ursache in der Dissoziation der Doppelmolekeln, so daß durch Erfassung der Temperaturabhängigkeit des Effektes die Dissoziationswärme und das Gleichgewicht der Doppelmolekeln bestimmt werden kann. Im Anschluß daran wird eine einfache Beziehung für den zweiten Virialkoeffizienten aufgestellt, die den Anteil der Schwarmbildung und der Doppelmolekeln an dem zweiten Virialkoeffizienten voneinander zu trennen gestattet. Die Methode wird am Beispiel des Äthylchlorids näher durchgeführt.

Einleitung.

Die elementaren Gleichungen für die Transportphänomene in Gasen liefern bekanntlich die Unabhängigkeit der Wärmeleitung λ von Druck. In erster Näherung wird dieses Ergebnis experimentell in demjenigen Druckgebiet bestätigt, in dem die mittlere freie Weglänge klein gegen sämtliche Apparatdimensionen ist, die bei der Messung von λ eine Rolle spielen. Genaue Bestimmungen zeigen jedoch, daß auch bei höheren Drucken, bei denen die mittlere freie Weglänge sowohl klein gegen die Apparatdimensionen als auch noch groß gegen die Moleküldurchmesser ist[1]), die Wärmeleitung schwach — aber deutlich merkbar — mit steigendem Druck zunimmt[2]). Die Ursache dieser Erscheinung wird einmal in der Realität des Gases gesehen, zum anderen soll auch die bekannte Hemmung in der Energieübertragung Translation $\rightleftarrows$ Schwingung[3]) an diesem Effekt beteiligt sein[4]).

[1]) Diese letzte Bedingung ist erforderlich, wenn in der Beziehung $\lambda = {}^1/_3 \cdot {}^1N\Lambda\bar{w}c_v^0$ die mittlere freie Weglänge Λ noch reziprok zur Zahl ${}^1N$ der Molekeln pro Kubikzentimeter sein soll, so daß $\lambda =$ konstant gesetzt werden kann. [2]) S. W. Milverton, Proc. Roy Soc. London (A) **150** (1935) 287. [3]) Siehe z. B. A. Eucken und S. Aybar, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 195. [4]) Siehe etwa F. Herzfeld, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. III, 2, S. 200.

Denn die größere Zahl der Stöße, die eine Molekel bei höherem Druck erleidet, bedingt eine größere Beteiligung der Schwingungswärme am Energieaustausch und damit eine höhere Wärmeleitung als bei kleinen Drucken.

Nun läßt sich aber zeigen, daß dieser Stoßeffekt nur in dem Druckgebiet einen merklichen Einfluß auf den Wert der Wärmeleitung haben kann, in dem auch der normale Druckabfall einsetzt, der dann meßbar wird, wenn die mittlere freie Weglänge mit den Apparatdimensionen vergleichbar ist[1]).

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist nun, zu zeigen, daß die bei höheren Drucken gefundene Druckabhängigkeit von λ sich zwanglos als eine bloße Folge der Realität des Gases verstehen läßt.

In der elementaren Formel für die Wärmeleitung

$$\lambda = \frac{1}{3} {}^1N \cdot \Lambda \cdot c_v^0 \cdot \bar{w} \tag{1}$$

(^1N = Zahl der Molekeln pro Kubikzentimeter, Λ = mittlere freie Weglänge, $\bar{w}$ = mittlere Molekulargeschwindigkeit und c_v^0 = im Mittel auf eine Molekel entfallender Anteil der Molwärme) wird der Realität des Gases bereits dadurch Rechnung getragen, daß für die mittlere freie Weglänge die SUTHERLANDsche Korrektion[2])

$$\Lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,{}^1N\,\pi\,\sigma^2\left(1+\frac{C}{T}\right)} \tag{2}$$

eingeführt wird, jedoch bewirkt diese Korrektion keine Druckabhängigkeit der Wärmeleitung. Ein Einsetzen der Molwärme c_v bei dem jeweils vorliegenden Druck an Stelle von c_v^0 würde zwar eine Druckabhängigkeit liefern, jedoch widerspricht ein solches Verfahren den der Ableitung von Gleichung (1) zugrundeliegenden Vorstellungen.

Der Einfluß der Realität des Gases ist vielmehr darin zu sehen, daß sich bei höherem Druck im Gase bereits eine größere Zahl von echten Doppelmolekeln bildet, die bei ihrem Transport von den kalten Teilen des Gefäßes zu den wärmeren Teilen allmählich dissoziieren und hierdurch noch entsprechend ihrer Dissoziationswärme einen zusätzlichen Wärmetransport besorgen. Die Erhöhung der Wärmeleitung im realen Gase bei höheren Drucken hat also den gleichen Grund wie die abnorme Vergrößerung der Wärmeleitfähigkeit dissoziierender Gase, die zuerst von NERNST[3]) eingehender untersucht wurde. Die Beziehung,

[1]) Messungen, die dieses zeigen, sind gleichzeitig mit dieser Arbeit am hiesigen Institut ausgeführt worden. [2]) Siehe z. B. K. F. HERZFELD in dem zitierten Artikel S. 175. [3]) W. NERNST, Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 904.

die wir für die Druckabhängigkeit von λ benutzen werden, besitzt eine ähnliche Gestalt wie die bei NERNST (loc. cit.) angegebene Formel. Sie ist jedoch insofern handlicher, als eine besondere Bestimmung oder Abschätzung des Diffusionskoeffizienten der Doppelmolekeln hier wegfällt. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Wärmeleitung liefert uns demnach einen Anhalt über die Zahl der echten Doppelmolekeln in einem Gase.

Die Abweichung der Zustandsgleichung eines Gases vom idealen Gasgesetz beruht nun auf zwei Effekten: 1. auf der sogenannten Schwarmbildung, d. i. die Tatsache, daß die Molekeln wegen der zwischen ihnen herrschenden Attraktionskräfte geringere gegenseitige Abstände einnehmen als beim idealen Gas, und 2. auf der Bildung von echten Doppelmolekeln (sofern von Mehrfachmolekeln abgesehen werden kann). Die Messung statischer Größen (Virialkoeffizient, Molwärme unter Druck usw.) gestattet es nicht, diese beiden Effekte voneinander zu trennen; wohl gelingt dies jetzt unter Zuhilfenahme eines kinetischen Phänomens, nämlich der Wärmeleitung.

Es wurden darum neben der Druckabhängigkeit eines stark realen Gases, nämlich des Äthylchlorids, auch einige Virialkoeffizienten gemessen, die es gestatten, bei diesem speziellen Gase den Einfluß der beiden Effekte voneinander zu trennen und zu zeigen, daß die Druckabhängigkeit von λ nur durch die Doppelmolekeln bedingt ist.

Apparatur und Prinzip der Meßmethode.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte im wesentlichen nach der Methode von SCHLEIERMACHER-EUCKEN[1]). Ein zylindrischer Metallblock war mit einer 3 mm breiten Bohrung versehen, in der ein 0·05 mm dicker, etwa 10 cm langer Platindraht zentrisch montiert war. Wird der Draht mit der elektrischen Energie $E \cdot i$ (E = angelegte Spannung, i = Stromstärke) gespeist, so ist seine Übertemperatur bzw. seine elektrische Widerstandserhöhung ΔW einerseits proportional zu $E \cdot i$ und zum anderen umgekehrt proportional zu λ, so daß also

$$\lambda \sim \frac{E \cdot i}{\Delta W} \qquad (3)$$

gesetzt werden kann. Der Proportionalitätsfaktor hängt nur von der

[1]) A. SCHLEIERMACHER, Wied. Ann. **34** (1888) 623; **36** (1889) 346. A. EUCKEN, Ann. Physik (4) **34** (1911) 190. Physik. Z. **12** (1911) 1102.

Geometrie des Apparates ab und kann durch eine Eichmessung mit Luft ermittelt werden. Es gilt dann

$$\frac{\lambda_x}{\lambda_L} = \frac{(E \cdot i)_x \Delta W_L}{(E \cdot i)_L \cdot \Delta W_x}, \tag{4}$$

wenn die mit dem Index x versehenen Größen sich auf die Messung mit dem Versuchsglas und die mit dem Index L versehenen auf die mit dem Vergleichsglas (trockene Luft) beziehen. Aus dem bekannten Wert von λ_L ergibt sich dann λ_x. Da der Schwerpunkt der Wärmeleitfähigkeitsmessungen auf der Erfassung der prozentualen Druckabhängigkeit von λ lag und die Druckabhängigkeit zwischen den kleinsten und höchsten Drucken nur wenige Prozente betrug, so genügte ein einfaches Wärmeleitfähigkeitsgefäß ohne die Anbringung eines zweiten kurzen Vergleichsdrahtes zur Berücksichtigung des Einflusses der Abkühlung an den Drahtenden.

Durchführung, Protokoll und Auswertung einer Wärmeleitfähigkeitsmessung.

Die Ausführung einer Messung geschah dann in der Weise, daß in das mittels einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuierte Versuchsgefäß W (Abb. 1) aus dem Vorratsbehälter V eine Gasmenge eingelassen wurde, deren Druck am Manometer M abgelesen werden konnte.

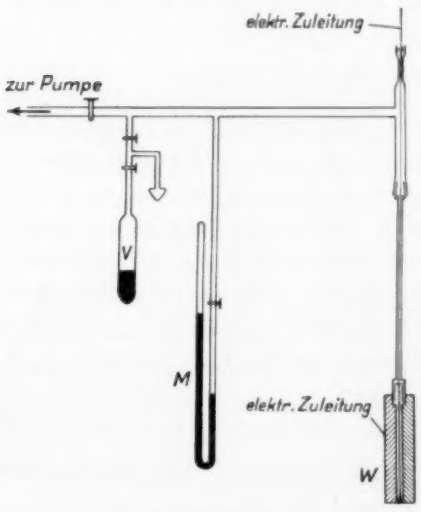


Abb. 1. Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit.

Die elektrische Messung erfolgte einerseits durch Bestimmung des Widerstandes des Platindrahtes mit Hilfe der WHEATSTONEschen Brücke und durch Messung des Spannungsabfalles E längs des Drahtes durch Kompensation. Bei den bei konstanter Temperatur erfolgenden Meßreihen wurde zunächst bei hohem Druck (etwa 1 Atm.) gemessen und dann der Druck schrittweise bis auf etwa 2 bis 3 mm erniedrigt; zum Schluß jeder Meßreihe wurde dann noch eine Messung bei hohem Druck vorgenommen, um den Anschluß an die erste Beob-

achtung und mithin eine Kontrolle der ganzen Serie zu erhalten. Das Protokoll einer Einzelmessung hat dann folgendes Aussehen:

Badtemperatur $\vartheta = 21{\cdot}4_4°$ C. Druck $p = 747$ mm *Hg*.

Spannungsabfall E	Widerstand W
0·4352 Volt	6·0959 Volt
0·2800 „	6·0061 „
0·1623 „	5·9624 „

Die Auswertung einer solchen Reihe[1]) gestaltet sich im Anschluß an Gleichung (3) wie folgt: Zur Ermittlung von ΔW müßte zunächst der Widerstand berechnet werden, der der Heizstromstärke $i \to 0$ entspricht, das ist jedoch nicht erforderlich, denn nach Gleichung (3) kann man — wenn der Draht nicht zu stark aufgeheizt wird — die Größen $E \cdot i$ und ΔW einander proportional setzen:

$$E \cdot i = \gamma \cdot \lambda \cdot \Delta W, \tag{5}$$

wo γ eine Apparatkonstante ist. Dann folgt:

$$\lambda = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d(E \cdot i)}{d(\Delta W)} \tag{6}$$

oder

$$\lambda \sim \frac{d(E^2/W)}{d(\Delta W)}, \tag{7}$$

wenn wir $i = E/W$ einführen und die Apparatkonstante ebenso wie in Gleichung (3) nicht besonders bezeichnen. Die in Gleichung (7) verwendeten Größen $d\,(\Delta W)$ und $d\,(E^2/W)$ sind aber die Differenzen, die sich aus den direkt gemessenen Größen bei verschieden hohen Aufheizungen des Drahtes ergeben. Wenn wir also die ersten beiden Meßpunkte des angegebenen Protokolls miteinander koppeln, entsteht so

$$\lambda \sim \frac{\frac{0{\cdot}4352^2}{6{\cdot}0959} - \frac{0{\cdot}2800^2}{6{\cdot}0061}}{6{\cdot}0959 - 6{\cdot}0061}$$

oder

$$\lambda \sim 0{\cdot}2006.$$

Bei Kombination der letzten beiden Daten erhält man den nur wenig verschiedenen Wert

$$\frac{\frac{0{\cdot}2800^2}{6{\cdot}0061} - \frac{0{\cdot}1623^2}{5{\cdot}9624}}{6{\cdot}0061 - 5{\cdot}9624}$$

$$0{\cdot}1976.$$

[1]) Die hier angegebenen Zahlwerte sind bereits Mittelwerte verschiedener Einzelbeobachtungen.

Der Unterschied zwischen beiden beruht aber nicht auf zufälligen Fehlern, sondern entspricht dem Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitung, denn die Wärmeleitung, die so erhalten wird, ist eigentlich der Mitteltemperatur des Drahtes zuzuordnen, die der Draht beim Heizen mit Spannungen von 0·43 und 0·28 Volt bzw. von 0·28 und 0·16 Volt besitzt. Es wurde darum die Wärmeleitfähigkeit immer bei etwa der gleichen Überhitzung des Drahtes gemessen und nur solche Werte miteinander verglichen, die unter gleichen Bedingungen erhalten waren, die also der gleichen Temperatur des Heizdrahtes zuzuordnen waren. Die Vergleichsmessung mit Luft lieferte bei der gleichen Temperatur den Wert

$$\lambda_L \sim 0{\cdot}422.$$

Da der Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit bei dieser Temperatur zu $\lambda_L = 0{\cdot}0000635$ cal/cm grad sec angegeben wird[1]), folgt aus der Proportion

$$\lambda_x : \lambda_L = 0{\cdot}2006 : 0{\cdot}422 = \lambda_x : 0{\cdot}0000635$$

also

$$\lambda_x = 0{\cdot}0000301_9 \text{ cal/cm grad sec.}$$

Reinigung der Versuchssubstanzen.

Das untersuchte Äthylchlorid war das Präparat, das für medizinische Zwecke (nach Dr. Henning) erhältlich ist, es wurde vor der Messung noch einmal durch Destillieren und Abpumpen von eingeschlossenen Gasresten gereinigt. Eine anschließend ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung nach Regnault ergab — extrapoliert auf den idealen Zustand — ein Molekulargewicht von 64.2 an Stelle des theoretischen von 64,5, so daß die Substanz eine für die vorliegende Untersuchung hinreichende Reinheit besaß.

Ergebnisse.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei Badtemperaturen von 0° und 21·4° C in Abhängigkeit vom Druck.

Tabelle 1. Wärmeleitfähigkeit von Äthylchlorid bei einer Badtemperatur von 0° C.

p (Torr)	(cal/cm grad sec)		(cal/cm grad sec)	
435	$0{\cdot}0000272_5$	Mittlere Drahttemperatur 3·4° C	$0{\cdot}0000274_4$	Mittlere Drahttemperatur 5·5° C
206	$0{\cdot}0000268_4$		$0{\cdot}0000270_6$	
90	$0{\cdot}0000264_8$		$0{\cdot}0000269_2$	
42	$0{\cdot}0000265_9$		$0{\cdot}0000269_4$	
11·5	$0{\cdot}0000256_3$		$0{\cdot}0000262_5$	
5·0	$0{\cdot}0000241_4$		$0{\cdot}0000248_0$	
2·7	$0{\cdot}0000219_4$		$0{\cdot}0000226_4$	
431	$0{\cdot}0000270_6$		$0{\cdot}0000276_3$	

[1]) Siehe z. B. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Tabelle 272.

Tabelle 2. Wärmeleitfähigkeit von Äthylchlorid bei einer Badtemperatur von 21·4° C.

p (Torr)	(cal/cm grad sec)		(cal/cm grad sec)	
747	$0{\cdot}0000298_6$	Mittlere Drahttemperatur 25·1° C	$0{\cdot}0000301_9$	Mittlere Drahttemperatur 26·4° C
399	$0{\cdot}0000297_4$		$0{\cdot}0000300_4$	
196	$0{\cdot}0000299_1$		$0{\cdot}0000299_4$	
97	$0{\cdot}0000294_8$		$0{\cdot}0000298_3$	
45	$0{\cdot}0000294_2$		$0{\cdot}0000298_2$	
12·0	$0{\cdot}0000284_7$		$0{\cdot}0000287_2$	
3·8	$0{\cdot}0000260_1$		$0{\cdot}0000262_8$	
746	$0{\cdot}0000298_6$		$0{\cdot}0000303_7$	

Neben den hier angegebenen Meßreihen bei 0° und 21·4° C wurde auch noch eine bei 76·5° C ausgeführt, die jedoch keine meßbare Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zwischen 160 und 760 mm *Hg* mehr ergab und darum nicht besonders in Tabellenform aufgeführt werden soll[1]). Die Genauigkeit der einzelnen Meßreihen ist verschieden, die mittleren Fehler der Reihen mit stärkerer Überhitzung (letzte Spalten) betragen weniger als $^1/_3\%$, während die mittleren Fehler der anderen Reihen etwas größer sind, was daran liegt, daß bei kleiner Stromstärke die elektrischen Messungen nicht die gleiche Empfindlichkeit besitzen.

Man sieht, daß die Messungen bis in das Druckgebiet erstreckt wurden, in dem bereits der durch die Apparatdimensionen bedingte Druckabfall merklich wird. Es geschah dies, um eine mögliche Beeinflussung des bei höheren Drucken liegenden Effektes durch diesen durch den Temperatursprung bedingten Effekt erfassen zu können. Da nun die bei niedrigen Drucken liegende Druckabhängigkeit in erster Näherung, d. h. falls nicht zu allzu kleinen Drucken übergegangen wird, proportional $1/p$ ist, versuchen wir die Wärmeleitung bei vorgegebener Temperatur durch eine Funktion der Gestalt

$$\lambda = \lambda_0 + \varepsilon p - \beta/p \tag{8}$$

darzustellen, wobei jetzt ε und β Temperaturfunktionen sind. Dabei ist der hier interessierende Koeffizient die Größe ε, die gemäß S. 300 den Einfluß der Realität des Gases wiedergibt. Es ergeben sich folgende Werte von λ_0, ε und β bei den beiden Badtemperaturen:

0° C	21·4° C
$\lambda_0 \cdot 10^5 = 2{\cdot}67_2$	$\lambda_0 \cdot 10^5 = 0{\cdot}0000298_1$
$\varepsilon \cdot 10^9 = 2{\cdot}0_6$	$\varepsilon \cdot 10^9 = 0{\cdot}65_8$
$\beta \cdot 10^5 = 1{\cdot}1_1$	$\beta \cdot 10^5 = 1{\cdot}3_1$

[1]) Die Wärmeleitung betrug bei dieser Temperatur $\lambda = 0{\cdot}0000389$ cal/cm grad sec.

Die Wärmeleitungen beziehen sich dabei jedoch wegen der Überhitzung des Drahtes über die Badtemperatur auf mittlere Temperaturen von 5·5° und 26·4° C. Der Druck ist hier ebenso wie in den Tabellen 1 und 2 in Torr gemessen.

Dichtemessungen.

Neben den Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden noch einige Dichtemessungen nach der Methode von REGNAULT durchgeführt, da ja die Druckabhängigkeit von λ mit der Realität des Gases in Zusammenhang gebracht werden sollte.

Die Wägungen wurden in einem Glaskolben von 336·3 cm³ durchgeführt, der vermittelst eines Schliffes in die obige Apparatur angesetzt wurde, so daß der Druck im Kolben direkt an dem Manometer abgelesen werden konnte. Nach der Formel

$$p \cdot v = \frac{m}{M} RT + \frac{m}{M} Bp \tag{9}$$

(m = Gasmenge im Kolben, M = Molekulargewicht, p = Druck, v = Volumen, T = Temperatur und R = Gaskonstante) wurden die Dichtemessungen auf den zweiten Verialkoeffizienten B umgerechnet. Der hierbei verwendete Wert für M wurde durch Extrapolation von verschiedenen, bei gleicher Temperatur gemessenen $(p \cdot v)$-Werten auf $p = 0$ zu $M = 64{\cdot}18$ bestimmt.

Ergebnisse der Dichtemessungen.

Die aus den Dichtemessungen erhaltenen Werte des Virialkoeffizienten finden wir in Tabelle 3. Sie stellen Mittelwerte mehrerer

Tabelle 3. Virialkoeffizienten von Äthylchlorid.

T	B
$273{\cdot}1_5$	-1092 cm³
$293{\cdot}4_0$	-898 „
348·8	-648 „
367·7	-597 „
373·1	-552 „

Einzelmessungen dar, die bei den beiden tiefsten Temperaturen um weniger als 5 bis 10 cm³ von dem angegebenen Mittelwert abwichen. Die Genauigkeit der bei den höheren Temperaturen erhaltenen Ergebnisse ist auf 10 bis 15 cm³ einzuschätzen[1]).

[1]) Für die Messung der B-Werte oberhalb 293,4° sind wir Fräulein H. JAHN zu Dank verpflichtet.

Druckabhängigkeit von λ und die Realität des Gases.

Um den Zusammenhang zwischen der Realität des Gases und der Druckabhängigkeit der Wärmeleitung zu ermitteln, gehen wir von folgendem Bilde aus:

Wir denken uns, wie schon auf S. 300 angedeutet, das Gas als eine Mischung aus Einfach- und Doppelmolekeln. Da das Gleichgewicht zwischen diesen Molekelarten vom Gesamtdruck abhängt, wird auch die Wärmeleitung durch die Druckänderung beeinflußt. Die Erklärung und auch die später erhaltene Endformel besitzt darum eine große Ähnlichkeit mit der von NERNST gegebenen Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung dissoziierender Gase im eigentlichen Dissoziationsgebiet[1]). Wir setzen im Einklang mit den üblichen gaskinetischen Formeln für die Wärmeleitung in einer Gasmischung[2])

$$\lambda_1 = \frac{1}{3} \cdot {}^1N \Lambda_1 \overline{w}_1 c_{v_1} + \frac{1}{3} \cdot {}^1N \Lambda_2 \overline{w}_2 c_{v_2}, \tag{10}$$

wo ${}^1N_1$, ${}^1N_2$ die Zahl der Einfach- bzw. Doppelmolekeln in der Volumeneinheit $\overline{w}_1$, $\overline{w}_2$ die entsprechenden mittleren Molekulargeschwindigkeiten, c_v die Wärmekapazität pro Molekel (= Molwärme : LOSCHMIDTsche Zahl) und Λ_1 bzw. Λ_2 die mittlere freie Weglänge nach MAXWELL bedeutet. Der Faktor 1/3, der in obigen Formeln verwandt wird, ist im Rahmen der genaueren gaskinetischen Theorien zwar durch einen höheren Faktor zu ersetzen[3]); da wir aber später nur die prozentuale Druckabhängigkeit von λ berechnen wollen, spielt die genaue Größe dieses konstanten Faktors für uns keine entscheidende Rolle.

Die mittlere freie Weglänge in einer Gasmischung wird nun durch

$$\left.\begin{aligned} \Lambda_1 &= \frac{1}{\pi \left({}^1N_1 \sigma_{11}^2 \sqrt{2} + {}^1N_2 \sigma_{12}^2 \sqrt{1 + (M_1/M_2)} \right)} \\ \text{und} \qquad \Lambda_2 &= \frac{1}{\pi \left({}^1N_1 \sigma_{12}^2 \sqrt{1 + (M_2/M_1)} + {}^1N_2 \sigma_{22}^2 \sqrt{2} \right)} \end{aligned}\right| \tag{11}$$

($\pi \sigma_{11}^2$ = Wirkungsquerschnitt beim Stoß 1—1; $\pi \sigma_{22}^2$ beim Stoß 2—2 und $\pi \sigma_{12}^2$ beim Stoß 1—2) gegeben[4]).

---

[1]) W. NERNST, Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 904. [2]) Siehe z. B. J. JEANS, Dyn-Theorie der Gase, S. 369. [3]) Siehe z. B. A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik II, 1. S. 324. [4]) Siehe z. B. J. JEANS, Dyn-Theorie der Gase, S. 320, und A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik II, 1. S. 313.

Damit erhalten wir für λ, wenn wir noch bedenken, daß bei Einführung des Assoziationsgrades α der Reaktion $2\,C_2H_5Cl = (C_2H_5Cl)_2$ gilt, ${}^1N_1 : {}^1N_2 : ({}^1N_1 + {}^1N_2) = (1-\alpha) : \alpha/2 : (1-(\alpha/2))$

$$\lambda = \frac{\overline{w}_1}{3\,\pi\,\sigma_{11}^2}\left[\frac{(1-\alpha)\,c_{r_1}}{(1-\alpha)\sqrt{2} + \frac{\alpha}{2}\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2}\sqrt{\frac{3}{2}}} + \frac{\frac{\alpha}{2}\,c_{r_2}\cdot\frac{\overline{w}_2}{\overline{w}_1}}{(1-\alpha)\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2}\sqrt{3} + \frac{\alpha}{2}\frac{\sigma_{22}^2}{\sigma_{11}^2}\sqrt{2}}\right]. \quad (12)$$

Beachten wir hier, daß wegen $M_2 = 2\,M_1$ gilt $\overline{w}_1 = \sqrt{2}\cdot\overline{w}_2$, so finden wir schließlich:

$$\lambda = \frac{\overline{w}_1\,c_{r_1}}{3\,\pi\,\sigma_{11}^2\sqrt{2}}\left[\frac{1-\alpha}{1-\alpha+\frac{\alpha}{2}\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2}\sqrt{\frac{3}{4}}} + \frac{\frac{\alpha}{2}\,\frac{c_{r_2}}{c_{r_1}}}{(1-\alpha)\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2}\sqrt{3} + \frac{\alpha}{2}\frac{\sigma_{22}^2}{\sigma_{11}^2}\sqrt{2}}\right]. \quad (13)$$

Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte $\sigma_{12}^2/\sigma_{11}^2$ können wir leicht abschätzen, wenn wir bedenken, daß zwei gleiche Kugeln, die derart ineinandergelegt werden, daß der Mittelpunkt der einen Kugel auf den Rand der zweiten fällt[1]), von zwei Seiten eine Fläche darbieten, die $\approx 1{\cdot}6$mal so groß ist wie die Fläche, die eine einzelne Kugel von diesen Seiten darbietet, während die Kugeln von der dritten senkrecht dazu gelegenen Seite eine Fläche von der gleichen Größe wie eine einfache Kugel darbieten. Im Mittel wird man darum mit

$$\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2} = \frac{1}{3}(2\cdot 1{\cdot}6 + 1{\cdot}0) = 1{\cdot}4$$

rechnen können, woraus sich mit $\sigma_{12} = 1/2\ (\sigma_{11} + \sigma_{22})$ ergibt: $\sigma_{22}^2/\sigma_{11}^2 = 1{\cdot}87$. Dann folgt, wenn noch wegen der Kleinheit von α ein Bruch der Gestalt $1/(1-\beta\alpha) = 1+\beta\alpha$ gesetzt wird und die in α quadratischen Glieder vernachlässigt werden:

$$\lambda = \frac{w_1\,c_{r_1}}{3\,\pi\,\sigma_{11}^2\sqrt{2}}\left[1 - 0{\cdot}606\,\alpha + 0{\cdot}206\,\alpha\frac{c_{r_2}}{c_{r_1}}\right]. \quad (14)$$

Da wir hier durchweg einen kleinen Assoziationsgrad zu erwarten haben, können wir mit der Gleichgewichtskonstanten $p_1^2/p_2 = K_p$, wo p_1 und p_2 die Partialdrucke der Einzel- und Doppelmolekeln sind, setzen:

$$\alpha = 2\,p/K_p.$$

Die Molwärme der Doppelmolekeln setzen wir bei der vorliegenden großen Molekel gleich dem Doppelten der Einfachmolekel, soweit

[1]) Bei der direkten Berührung zweier molekularer Kugeln fällt ja der Mittelpunkt jeder Molekel auf den Rand der Kugel, die man mit dem Durchmesser um den Mittelpunkt der anderen Molekel legt.

eine zusätzliche Dissoziation bei der Erwärmung außer Acht gelassen wird. Diese Dissoziation erhöht jedoch die für die Doppelmolekeln einzusetzende Molwärme sehr beträchtlich[1]). In der Gasmischung gilt nämlich für die Wärmekapazität, wenn N_0 die Teilchenzahl im total dissoziierten Zustande bezeichnet

$$\left.\begin{aligned} c_{v,M} &= N_0\left[(1-\alpha)c_{v_1} + \frac{\alpha}{2}\cdot 2\,c_{v_1} - \frac{d(\alpha/2)}{dT}\frac{W_v}{N_L}\right] \\ &= N_0\left[(1-\alpha)c_{v_1} + \frac{\alpha}{2}\left\{2\,c_{v_1} - \frac{1}{\alpha/2}\frac{d(\alpha/2)}{dT}\frac{W_v}{N_L}\right\}\right] \end{aligned}\right\}, \tag{15}$$

wenn man bedenkt, daß $-\frac{d(\alpha/2)}{dT}$ die Zunahme des Dissoziationsgrades der Doppelmolekel bedeutet.

Hier ist die in der geschweiften Klammer zusammengefaßte Größe nach Multiplikation mit der LOSCHMIDTschen Zahl N_L die Molwärme der Doppelmolekeln unter Berücksichtigung des zunehmenden Dissoziationsgrades; da jetzt

$$-\frac{d\ln\alpha}{dT} = \frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{W_p}{RT^2}$$

gilt, so folgt schließlich mit der Molwärme C_{v_1}

$$\lambda = \frac{w_1 c_{v_1}}{3\pi\sigma_{11}^2\sqrt{2}}\left[1 - \frac{1{\cdot}212\,p}{K_p} + \frac{0{\cdot}824\,p}{K_p}\left(1 + \frac{W_p W_v}{2RT^2 C_{v_1}}\right)\right] \tag{16}$$

oder, wenn wir jetzt statt $W_p \cdot W_v$ einfach W^2 setzen:

$$\lambda = \text{const}\cdot\left[1 - \frac{0{\cdot}388\,p}{K_p} + \frac{0{\cdot}824\,p}{K_p}\frac{W^2}{2RT^2 C_{v_1}}\right]. \tag{16a}$$

Man erkennt, daß λ linear mit dem Druck ansteigt, da das Glied mit W^2 hier den Ausschlag gibt[2]). Bezeichnen wir jetzt den Faktor vor p in der eckigen Klammer in (16a) mit $\delta(T)$, so gilt:

$$\ln\delta = -\ln K_p + \ln\left(\frac{0{\cdot}412\,W^2}{RT^2 C_{v_1}} - 0{\cdot}388\right) \tag{17}$$

und damit

$$\frac{\partial\ln\delta}{\partial T} = -\frac{W_p}{RT^2} + \frac{\dfrac{0{\cdot}824}{W\cdot C_{v_1}}\dfrac{dW}{dT} - \dfrac{0{\cdot}824}{T\cdot C_{v_1}} - \dfrac{0{\cdot}412}{C_{v_1}^2}\dfrac{dC_{v_1}}{dT}}{\dfrac{0{\cdot}412}{C_{v_1}} - \dfrac{0{\cdot}388\,R^2T^4}{RT^2W^2}}. \tag{17a}$$

Man überzeugt sich nun leicht davon, daß bei einer Molwärme von 14 bis 15 cal[3]) und einer mutmaßlichen Wärmetönung von 5 bis 10 kcal das zweite Glied nur wenige Prozente des ersten ausmacht,

[1]) Vgl. hierzu auch A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik II, 1, S. 300, und A. EUCKEN, Energie und Wärmeinhalt, Leipzig 1929, S. 479. [2]) Andernfalls dürfte die Druckabhängigkeit von λ nicht mehr feststellbar sein. [3]) Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., Tabelle 259.

es genügt darum, in erster Näherung W_p bzw. W aus $\frac{\partial \ln \delta}{\partial T} = -\frac{W_p}{RT^2}$ zu bestimmen. Aus der Zusammenstellung auf S. 305 ergibt sich für $\delta = \varepsilon/\lambda_0$

$$\delta\,(5{\cdot}5^\circ) = 0{\cdot}77 \cdot 10^{-4} \text{ und } \delta\,(26{\cdot}4^\circ) = 0{\cdot}22 \cdot 10^{-4},$$

also

$$-\frac{\partial \ln \delta}{\partial T} = -\frac{\Delta \ln \delta}{\Delta T} = \frac{\ln 77/22}{20{\cdot}9} = 0{\cdot}0599.$$

Mit dem hieraus folgenden Wert von $W_p = 9900$ cal berechnet man mit einigermaßen plausiblen Werten für dW/dT und dC_{v_1}/dT, daß das zweite Glied in Gleichung (17a) etwa den Wert $-0{\cdot}01$ besitzt, d. h. wir erhalten unter Beachtung dieses Gliedes in zweiter Näherung $W_p/RT^2 = -0{\cdot}05_0$ oder $W_p = 8200$ cal. Aus Gleichung (17) ergibt sich dann für $5{\cdot}5^\circ$ C

$$-4{\cdot}11_4 = -\log K_p + 1{\cdot}05 \quad \text{oder} \quad \log K_p = 5{\cdot}16 \tag{18}$$

d. h. $\log K_p = -\frac{8200}{4{\cdot}573 \cdot T} + 8{\cdot}70$ (wenn jetzt K_p in Atmosphären anstatt in Millimetern gemessen wird).

Hiermit sind wir jetzt in der Lage, die Zahl der Doppelmolekeln bei jeder Temperatur und jedem Druck in einem unsere Versuchsbedingungen umfassenden Gebiet zu berechnen. Um den Vergleich mit den Dichtemessungen besser durchführen zu können, berechnen wir den Einfluß der Doppelmolekeln auf den Virialkoeffizienten. Bezeichnen wir jetzt mit B_1 den Teil des Virialkoeffizienten, soweit er durch die Schwarmbildung[1]) verursacht ist, so gilt für die Zustandsgleichung

$$p \cdot (V - B_1) = nRT = n \cdot N_L kT, \tag{19}$$

[1]) Zur Erläuterung des Wortes Schwarmbildung sei gesagt, daß es sich hierbei um die Abweichung vom idealen Gasgesetz handelt, die lediglich durch die VAN DER WAALS-LONDONschen Attraktionskräfte bedingt ist und bei der von der Bildung von Doppelmolekeln in dem hier vorliegenden Temperaturgebiet als seltenem Akt abgesehen werden darf. Die Abweichung vom Gasgesetz als Folge dieser Kräfte beruht darin, daß die Einzelteilchen zwischen den einzelnen Stößen mit Nachbarn nicht mehr als frei angesehen werden können. (Vgl. hierzu A. EUCKEN, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband, 1931, S. 432. Im Gegensatz hierzu wird die hier betrachtete Doppelmolekülbildung durch andersartige stärkere Kräfte von kurzer Reichweite bewirkt, bei denen eine wesentlich festere Doppelmolekülbildung freilich nur dann zustande kommt, wenn die Molekeln sich in bestimmter Weise zueinander orientieren. Die fraglichen Kräfte sind zum Teil sicher Dipolkräfte, da die Assoziation zu Doppelmolekeln vornehmlich an Dipolsubstanzen gebunden ist. Der Ausdruck „Schwarmbildung" ist nicht glücklich gewählt, besser wäre vielleicht die Bezeichnung „Kometeneffekt", da es sich beim Stoß der Teilchen ohne Bildung von Doppelmolekeln um eine Bewegung ähnlich der eines Kometen um die Sonne handelt.

wo V das Molvolumen und $n \cdot N_L$ die Zahl der frei im Gase beweglichen Partikel bei insgesamt einem Mol Gas (bezogen auf Einfachmolekeln) ist. Setzen wir also mit dem Assoziationsgrad α wieder $n = (1 - \alpha/2)$, so gilt also

$$p(V - B_1) = \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) RT = RT - \frac{RT}{K_p} \cdot p. \tag{20}$$

Aus der Definitionsgleichung (9) des zweiten Virialkoeffizienten folgt mithin:

$$B = B_1 - \frac{RT}{K_p} = B_1 - \frac{RT}{10^{6{\cdot}70}} \cdot 10^{8200/4{\cdot}573\,T}. \tag{21}$$

Bei den in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen besitzt das letzte Glied der Gleichung (21) die Werte 162 cm³; 62 cm²; 8 cm³; 4 cm³ und 4 cm³. Der auf die Schwarmbildung zurückzuführende Anteil B_1 des Virialkoeffizienten besitzt also die Werte -932 cm³; -836 cm³; -640 cm³; -593 cm³ und -548 cm³. Die Theorien des zweiten Virialkoeffizienten berücksichtigen meist nur den Einfluß der Schwarmbildung[1]) und führen zu recht unübersichtlichen Formeln für B_1, eine numerische Berechnung zeigt jedoch, daß man für den Fall einfacher VAN DER WAALS-LONDONscher Molekularattraktion dann für B_1 mit guter Annäherung einen einfachen CALLENDARschen Ausdruck mit dem Exponenten $x = 1{\cdot}5$, also

$$B_1 = b - \frac{a}{T^{1{\cdot}5}} \tag{22}$$

einsetzen kann[2]), wobei die Größe b mit dem Molvolumen der Flüssigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes praktisch übereinstimmt. Da das Flüssigkeitsvolumen des C_2H_5Cl in der Nähe des Siedepunktes 70 cm³ beträgt, so setzen wir hier $b \approx 65$ cm³. Mit $a = 4{\cdot}54 \cdot 10^6$ erhalten wir dann für B_1 und B bei den in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen die Werte

$T°$	B_1 cm³	B cm³
273·15	−940	−1102
293·4	−838	− 900
348·8	−632	− 640
367·7	−579	− 583
373·1	−563	− 567

die bereits befriedigend mit den gemessenen übereinstimmen. Die starken Abweichungen des zweiten Virialkoeffizienten vom normalen

[1]) Siehe z. B. J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) **106** (1924) 463.
[2]) Vgl. hierzu A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik II, 1, S. 219.

Verhalten (d. h. Exponenten $x > 1{\cdot}5$ in der CALLENDAR-Formel) läßt sich nunmehr beim Äthylchlorid zwanglos als Folge der Assoziation zu Doppelmolekeln verstehen[1]).

Ausblick auf andere Gase.

Es liegt im Anschluß an die letzte Bemerkung nahe, noch bei anderen Gasen mit abnormem Verhalten des zweiten Virialkoeffizienten die Ursache hierfür in einer starken Assoziation zu sehen. So zeigt z. B. auch der zweite Virialkoeffizient des Wasserdampfes eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit, als es dem Normalfall entspricht. Nach COLLINS und KEYES sowie DAVIS und KLEINSCHMIDT[2]) kann man näherungsweise zwischen 350° und 540° K setzen:

$$B = 43 - \frac{8{\cdot}66 \cdot 10^{12}}{T^{4{\cdot}0}}\,(\mathrm{cm}^3). \tag{23}$$

Jedoch zeigt sich, daß bei 600° K der zweite Virialkoeffizient einem normalen Verhalten näherkommt. Versuchen wir nun in Analogie zu Gleichung (21) und (22) den zweiten Virialkoeffizienten des Wasserdampfes durch eine Superposition einer Exponentialfunktion und einer Potenz $T^{-1{\cdot}5}$ darzustellen, so werden wir etwa auf folgende Beziehung geführt:

$$B = 30 - \frac{5{\cdot}5 \cdot 10^5}{T^{1{\cdot}5}} - \frac{RT}{1{\cdot}71 \cdot 10^5} \cdot e^{5\,700/RT}. \tag{24}$$

[1]) Beachtet man, daß man in Gleichung (10) an Stelle der Faktoren 1/3 für die Einfach- und Doppelmolekeln etwas verschiedene Faktoren einzusetzen hat, die sich in unserem Beispiel etwa wie 1·30 : 1·15 verhalten, so ist in den Gleichungen (16a) und (17) 0·484 bzw. 0·728 bzw. 0·364 an Stelle von 0·388 bzw. 0·824 bzw. 0·412 und in Gleichung (14) 0·182 an Stelle von 0·206 zu schreiben. Nach Gleichung (17a) hat diese Änderung auf W_p praktisch keinen Einfluß, da die entscheidenden Glieder in Zähler und Nenner dort in gleicher Weise geändert werden. Es ist dann lediglich in (21) $10^{8{\cdot}65}$ an Stelle von $10^{8{\cdot}70}$ zu schreiben. Mit $a = 4{\cdot}46 \cdot 10^6$ an Stelle von $4{\cdot}54 \cdot 10^6$ in (22) erhält man dann innerhalb der Fehlergrenzen mit der gleichen Genauigkeit wie oben eine Darstellung der B-Werte.

[2]) S. C. COLLINS und F. G. KEYES, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci. **72** (1936/37) 284, sowie H. N. DAVIS und R. V. KLEINSCHMIDT, Mech. Engin. **48** (1926) 144. Es handelt sich bei diesen Autoren um Messungen des isothermen Drosseleffektes und des JOULE-THOMSON-Effektes, aus denen man den zweiten Virialkoeffizienten berechnen kann. (Wegen der Umrechung vgl. A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik II, 1, S. 57 und 247.) Eine direkte Messung des zweiten Virialkoeffizienten des Wasserdampfes liefert wegen seiner starken Adsorption an den Gefäßwänden ungenaue Werte. Eine besondere Umrechnung dieser Effekte auf den zweiten Virialkoeffizienten (Gleichung (23)) konnten wir uns im Rahmen dieser Arbeit er-

Die Werte, die sich hiermit für den zweiten Virialkoeffizienten in dem Intervall zwischen 400° und 550° K ergeben, weichen nur um wenige Kubikzentimeter von den nach Gleichung (23) berechneten ab. Man findet z. B. nach Gleichung (24) die B-Werte: -295 (400°); -157 (450°); -95 (500°) und -65 (550°) und nach Gleichung (23) die Werte -295; -168; -95 und -52.

Für die Gleichgewichtskonstante K_p bei $T = 357°$ K ergibt sich dann der Wert $1{\cdot}71 \cdot 10^5 \cdot 10^{-5700/4{\cdot}573\,T} = 54$. Aus Gleichung (16a) entnimmt man bei dieser Temperatur für $\delta\,(T)$ mit $C_v = 6{\cdot}1$ cal und $W = 5300$ cal den Wert:

$$\delta = \frac{1}{54}\left[\frac{0{\cdot}824 \cdot 5300^2}{2 \cdot 1{\cdot}986 \cdot 357^2 \cdot 6{\cdot}1} - 0{\cdot}388\right] = 0{\cdot}13,$$

d. h. bei 84° C sollte die Wärmeleitung bei einer Druckänderung von 1 Atm. um 13% zunehmen, dies entspricht etwa der Zunahme um 6%, die Milverton (loc. cit.) bei dieser Temperatur und einer Druckänderung von 300 Torr beobachtet hat.

Von Milverton wurde die Abhängigkeit von λ mit dem Druck beim Wasserdampf auch bei höheren Temperaturen untersucht. Seine Angaben lassen jedoch keinen eindeutigen Schluß über die Größe von W_p zu, da $\delta\,(T)$ bei ihm zwischen 84° und 92° sehr stark abnimmt, dann aber praktisch konstant bleibt. Eine Nachprüfung dieses Verhaltens des Wasserdampfes wäre darum wünschenswert.

Es genügt uns, hier überschlagsmäßig gezeigt zu haben, daß auch bei anderen Gasen eine Doppelmolekülbildung die Ursache des anormalen Verhaltens des zweiten Virialkoeffizienten bildet und daß damit gleichzeitig eine Druckabhängigkeit der Wärmeleitung verbunden ist[1]).

---

sparen, da uns Prof. Eucken diese Beziehung für B freundlicherweise aus dem Manuskript der von ihm selbst berechneten Tabelle 313 der 6. Auflage des Landolt-Börnsteinschen Werkes zur Verfügung stellte.

[1]) Ein besonders deutliches Beispiel dafür, daß die Doppelmolekülbildung und nicht die gewöhnliche Abweichung vom idealen Gasgesetz die Druckabhängigkeit von λ bedingt, zeigt das Beispiel der beiden Gase CO_2 und N_2O, deren Wärmeleitung im hiesigen Institut fast gleichzeitig mit dieser Arbeit genau verfolgt wurde. Die Virialkoeffizienten beider Gase unterscheiden sich bei 0° C um nicht mehr als 20%, jedoch weist das N_2O eine wesentlich stärkere Druckabhängigkeit von λ bei 0° und Atmosphärendruck auf als CO_2. Daß das N_2O merklich stärker assoziiert ist, lassen noch anderweitige Versuche erkennen (siehe z. B. K. F. Buschmann und K. Schäfer, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 73).

Zusammenfassung.

Es wurde am Beispiel des Äthylchlorids eine neue Methode zur Erfassung der Zahl der Doppelmolekeln in einem realen Gase entwickelt, die im wesentlichen auf der Ermittlung der Druckabhängigkeit der Wärmeleitung oberhalb von etwa 50 Torr beruht. Im Anschluß hieran konnte für den zweiten Virialkoeffizienten eine Beziehung aufgestellt werden, die den Anteil der Schwarmbildung von dem der Doppelmolekeln trennt. Für den Anteil der Schwarmbildung auf den Virialkoeffizienten ergab sich dann eine gewöhnliche CALLENDARsche Formel $B_1 = b - a/T^x$ mit dem Exponenten $x = 1{\cdot}5$, wie er von der einfachen Theorie verlangt wird.

Der eine von uns (F. G.) dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums, wodurch ihm ein mehrmonatiger Studienaufenthalt in Deutschland und damit die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht wurde. Ferner gilt sein Dank dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie in Göttingen, Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN, für die gastliche Aufnahme daselbst während fast der gesamten Zeit seines Aufenthaltes in Deutschland.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Berichtigung.

In der Arbeit von BERND EISTERT

„Über die Konstitution und Formulierung der dimeren Verbindungen der Elemente der 3. Gruppe des periodischen Systems"

Z. physik. Chem. (B) **52** (1942) 202 ist auf S. 208, Zeile 12 von oben, zu lesen: „**Alkyl**derivate" statt „Alkaliderivate".

Für die Schriftleituug verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8. Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.